

Schnelle Reaktionen von Zuckersäureestern

neue biobasierte Vernetzerbausteine



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Birgit Friedrich

aus Biberach (Riß)

| | |
|-----------------------------|-----------------------|
| Referent: | Prof. Dr. M. Rehahn |
| Korreferent: | PD Dr. G. P. Hellmann |
| Tag der Einreichung: | 11. Oktober 2011 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 28. November 2011 |

Darmstadt 2012

D 17

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn und Herrn Dr. G. P. Hellmann danke ich dafür, dass ich diese Arbeit am Deutschen Kunststoff-Institut durchführen konnte.

Der Abteilung Hochleistungspolymere des Deutschen Kunststoff-Instituts möchte ich für die immer freundliche Atmosphäre danken.

Besonders möchte ich Lutz Hirsch, der auf einem ähnlichen Gebiet arbeitet, für viele Fachdiskussionen und Hilfestellungen danken. Herrn Marchegiani und den Kollegen aus der Analytik, Christel Hock, Karsten Rode, Christoph Brinkmann und Frank Malz, ein herzliches Dankeschön für ihre vielfältige Hilfe. Ebenfalls möchte ich meinen HiWis und Vertiefern danken, die an Teilen der Arbeit mitgewirkt haben, Georgios Passas-Lagos und Philipp Emig.

Das größte Dankeschön möchte ich meiner Familie sagen, meinem Mann Karsten für seine Liebe und rückhaltlose Unterstützung, meinem Sohn Moritz, der mir mit seinem freundlichen Wesen immer ein Lächeln auf die Lippen zaubert, und meinen Eltern, die mir immer mit bedingungslosem Vertrauen zur Seite standen.

Diese Arbeit wurde von April 2007 bis September 2011 unter Leitung von Prof. M. Rehahn am Deutschen Kunststoff-Institut in der Abteilung Hochleistungspolymere angefertigt.

Inhalt

| | |
|---|----|
| 1 Einleitung und Zielsetzung..... | 1 |
| 1.1 Zielsetzung | 7 |
| 2 Saccharide | 9 |
| 2.1 Hexosen..... | 9 |
| 2.2 Zuckersäuren..... | 13 |
| 2.2.1 Gluconsäure | 14 |
| 2.2.2 Galacturonsäure | 15 |
| 2.2.3 Glucar- und Galactarsäure | 15 |
| 2.3 Aktivierte Ester..... | 17 |
| 2.4 Zuckersäurepolymere | 20 |
| 3 Schleimsäure und Glucarsäure..... | 22 |
| 3.1 Schleimsäure | 22 |
| 3.2 Glucarsäure | 25 |
| 3.3 Geschützte Ester und Lactone..... | 27 |
| 3.4 Arsäureester und -lactone in Lösung | 28 |
| 3.4.1 Alkoholyse | 29 |
| 3.4.2 Lactonisierung | 31 |
| 4 Aminolyse des Referenzsystems..... | 32 |
| 4.1 Kinetik in Methanol | 32 |
| 4.1.1 Umsatz und Gleichgewicht | 33 |
| 4.1.2 Verfahren | 34 |
| 4.1.3 Analytik | 35 |
| 4.2 Referenzsystem in DMSO | 39 |
| 4.3 Vergleich der Lösemittel | 42 |

| | |
|--|----|
| 5 Aminolyse anderer Komponenten..... | 43 |
| 5.1 Esterkomponenten..... | 43 |
| 5.2 Hohe Konzentrationen | 47 |
| 5.3 Geschützte Ester und Lactone..... | 49 |
| 5.4 Amine..... | 50 |
| 5.4.1 Monoamine..... | 51 |
| 5.4.2 Katalyse..... | 53 |
| 5.4.3 Sternamine und Oligoamine | 53 |
| 6 Wasser | 56 |
| 6.1 Hydrolyse..... | 56 |
| 6.2 Aminolyse in Wasser | 57 |
| 6.3 Amide aus Salzen..... | 59 |
| 6.4 Amidabbau..... | 61 |
| 7 Netzwerke | 62 |
| 7.1 Filme aus Lösungen | 64 |
| 7.1.1 Prinzipien..... | 64 |
| 7.1.2 Reaktionskinetik beim Filmgießen | 66 |
| 7.1.3 Diethyltartrat | 68 |
| 7.1.4 Glucarodilacton..... | 73 |
| 7.2 Filme aus Pasten | 76 |
| 7.3 Hydrogele | 79 |
| 8 Derivate mit zweierlei Substituenten..... | 83 |
| 8.1 Schleimsalzlacton..... | 84 |
| 8.2 Glucarodilacton..... | 88 |
| 9 Zusammenfassung..... | 90 |

| | |
|--|---------|
| 10 Experimente | 93 |
| 10.1 Synthesen..... | 93 |
| 10.1.1 Synthesen auf Basis der Galactarsäure | 93 |
| 10.1.2 Synthesen auf Basis der Glucarsäure | 101 |
| 10.1.3 Synthesen auf Basis der Weinsäure..... | 104 |
| 10.2 Herstellung von vernetzten Filmen | 105 |
| 10.3 Herstellung von Hydrogelen..... | 106 |
| 10.4 Charakterisierungsmethoden..... | 106 |
| 11 Literatur | 109 |

Abkürzungen und Symbole

| | |
|------------------|--|
| GDL | Glucarodilacton |
| DET | Weinsäurediethylester |
| PEI | Polyethylenimin |
| IPS | isopropylidengeschützter Schleimsäurediethylester |
| PAH | Polyallylamin-Hydrochlorid |
| TREN | Tris-2-aminoethylamin |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| MeOH | Methanol |
| THF | Tetrahydrofuran |
| AS | aprotisches Lösungsmittel |
| PHPA | Polyhydroxypolyamid |
| PUR | Polyurethan |
| TDI | Toluoldiisocyanat |
| HDI | Hexyldiisocyanat |
| SEH | selektive enzymatische Hydrolyse |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| NMR | Kernresonanz-Spektroskopie |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| IR | Infrarot-Spektroskopie |
| DSC | Differentialkalorimetrie |
| Q | Massequellgrad |
| x_{Gel} | Gelanteil |
| M_w | Molmasse [Da] |
| $t_{v=0}$ | Trockenpunkt beim Abdunsten |
| $t_{1/2}$ | Halbwertszeit |
| k | Geschwindigkeitskonstante [L/mols] |
| K | Gleichgewichtskonstante |
| E_A | Aktivierungsenergie [kJ/mol] |
| R | allgemeine Gaskonstante $R = 8,3144721 \text{ J/molK}$ |
| R_N | Konzentrationsverhältnis Amin:Ester |
| FG | Feststoffgehalt |
| x_{Gel} | Gelanteil |

1 Einleitung und Zielsetzung

Die wirtschaftliche Entwicklung der modernen Welt hängt kritisch von den Ressourcen Energie und Rohstoffe ab. Der derzeitige Energieverbrauch ist in Abb. 1.1a dargestellt^[1]. Erdöl und -gas dienen als Brennstoffe und Chemiebasis, Kohle und die Kernspaltung sorgen für Elektrizität. Diese Basis ist aber nicht stabil. Das Versiegen der Vorräte ist absehbar. Bei gleichbleibendem Verbrauch reichen die Ressourcen an Erdöl nur noch 42, an Erdgas 63, an Kohle 150-200 und an Uran 68 Jahre^[2].

Energie wird sich deshalb verteuern. Die Erdölförderung wurde nach einem Maximum seit 2006 weltweit schon zurückgefahren und soll 2030 auf die Hälfte sinken^[3,4]. Außerdem sind die konventionellen Energieformen in die Kritik geraten. Die fossilen Brennstoffe gefährden als CO₂-Produzenten das Klima. Die Kernenergie gilt wegen des Reaktormülls als unverträglich, spätestens seit der kürzlichen Reaktorkatastrophe in Japan zudem sogar als unbeherrschbar.

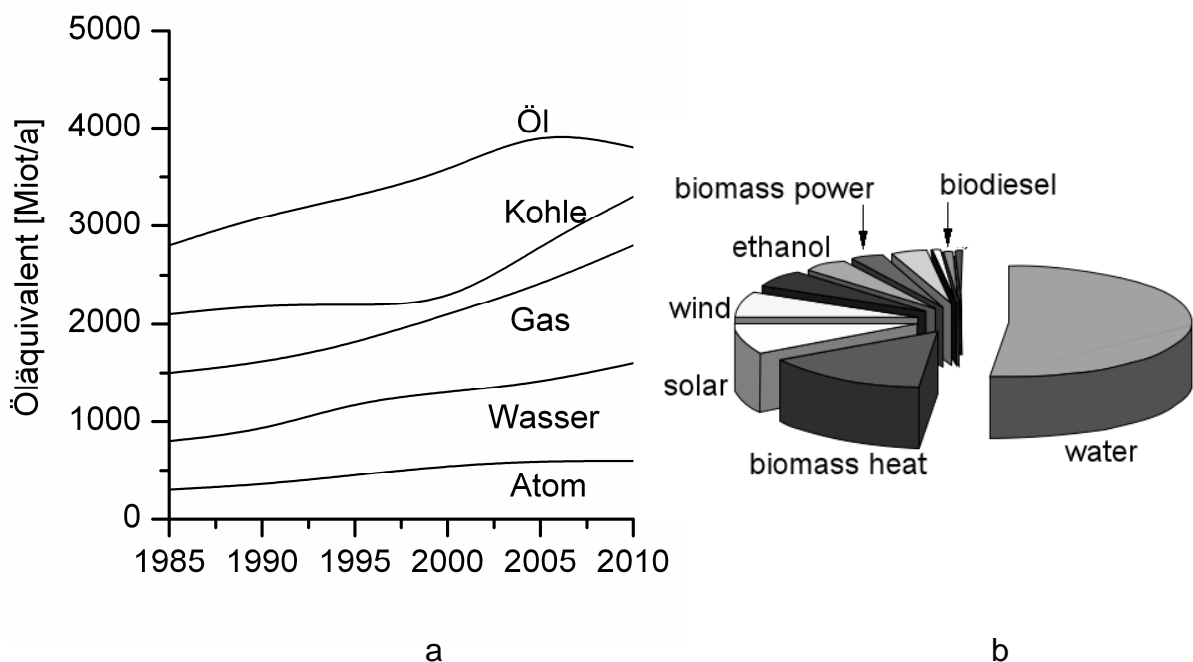


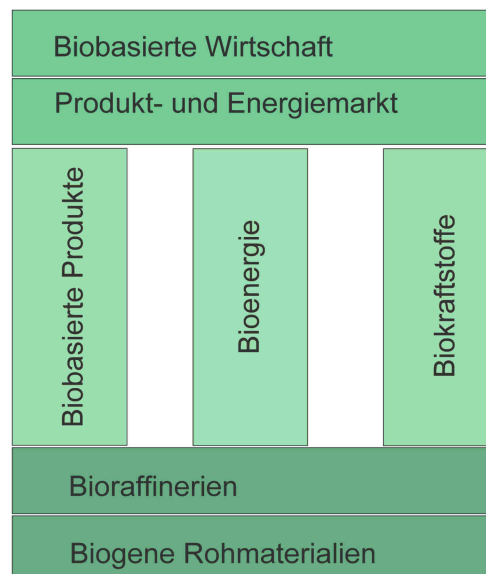
Abb. 1.1. Energiequellen; (a) weltweiter Energieverbrauch 2009;
(b) erneuerbare Energiequellen 2008

Deshalb wird zurzeit intensiv das Potential von nachhaltigen und ungefährlichen Alternativen ausgelotet. Noch spielen diese erneuerbaren Quellen eine Nebenrolle, sie werden zukünftig aber von der Politik im großen Maßstab gefördert werden. 2008 wurden 19 % des weltweiten Energieverbrauchs durch erneuerbare Quellen abge-

deckt. Wie Abb. 1.1b zeigt, werden Wasser, Sonnenlicht und Wind als Energieerzeuger genutzt, sowie die Biomasse, die das Erdöl nicht nur als Energiequelle, sondern darüber hinaus auch noch als Chemikalienbasis substituieren kann^[5].

Die nachwachsenden Rohstoffe (NawaRo) der Biomasse bestehen wesentlich aus Lignocellulosen, Stärken, Zuckern, Ölen und Proteinen^[6]. Bei weitem dominant sind die zuckerbasierten Kohlehydrate in Form der Polysaccharide, vor allem der Cellulose. Nur wenige Prozent der Biomasseproduktion von 180×10^{12} t/a wird bisher vom Menschen genutzt, der Rest verrottet. In Zukunft wird aber eine biobasierte Wirtschaft neben die petrobasierte treten (Abb. 1.2)^[7,8]. Für sie spricht, dass sie von nie versiegenden Ressourcen gespeist wird und zudem CO₂-neutral ist.

Abb. 1.2.
Schema einer
biobasierten Wirtschaft



Von jeher wurden Holz und Abfälle von Faserpflanzen als Bioenergie zum Heizen genutzt. Das Verbrennen ist in modernen Öfen ein sauberer Prozess und kann Heizöl substituieren. Für die Zukunft wichtiger ist aber die Bioraffinerie zu flüssigen Kraftstoffen als Ersatz des Petrobenzins. Nach dem aus Raps- oder Sojaöl gewonnenen Biodiesel, dessen Basis schmal ist, ist inzwischen das Bioethanol in den Vordergrund getreten, das aus den Stärke- und Zuckerpflanzen, aber auch aus der in riesigen Mengen verfügbaren Cellulose hergestellt werden kann. In naher Zukunft wird sich Bioethanol aus Lignocellulosen auf großer Skala durchsetzen.

Da Holz sich nicht leicht aufschließen lässt, bietet sich als Ressource der Abfall anderer Faserpflanzen an, vor allem das Stroh, das in Deutschland in 21 Miot/a

anfällt. Die in Abb. 1.3 angedeutete Raffinerie ist schon so weit entwickelt, dass in wenigen Jahren 10-20 % der Kraftstoffe aus bezahlbarem Bioethanol bestehen werden, mit steigender Tendenz^[9].

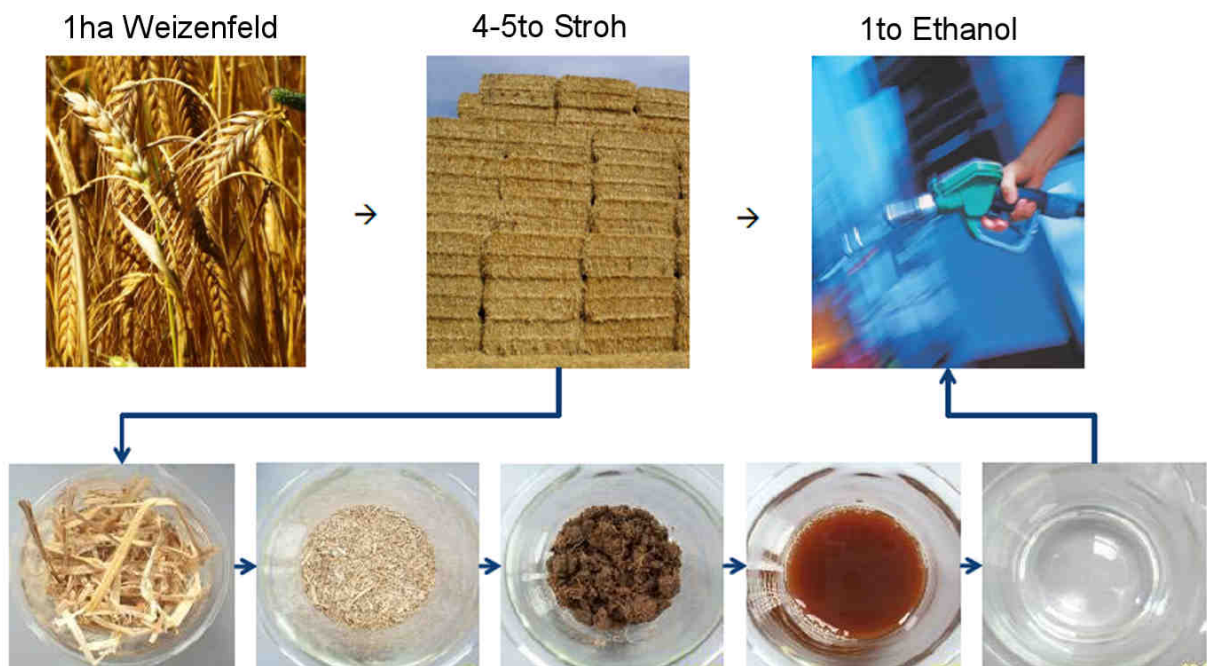


Abb. 1.3. Bioethanol aus Stroh^[9]

Im Zuge dieser Revolution auf dem Energiemarkt können auch Biochemikalien konkurrenzfähig werden. Die Raffinerie der Cellulose liefert zum Beispiel Zucker und Aromaten (Abb. 1.4). Neben der Basis Cellulose werden aber auch das Chitin, das Pektin und die Stärke genutzt werden.

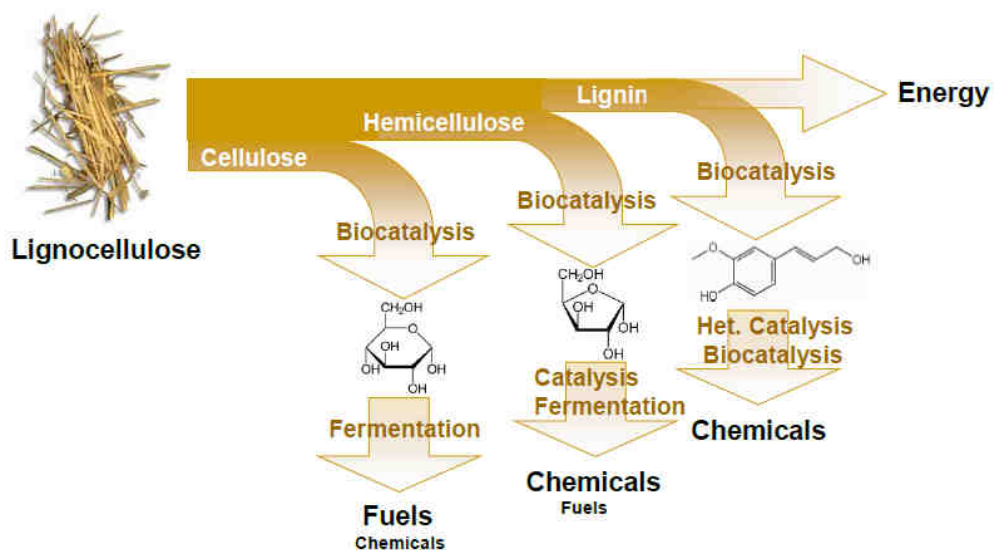


Abb. 1.4. Konzept der selektiven enzymatischen Hydrolyse (SEH) zur stofflichen Verwertung von Biomasse^[9]

Bisher werden die Zucker und ihre Derivate jedoch noch kaum als Ausgangsbasis der industriellen Synthese organischer Grundchemikalien verwendet^[10]. Im Jahr 2001 wurden nur 2 % der Chemieprodukte auf biotechnologischem Wege produziert. Eine Erhöhung dieses Anteils auf immerhin 20 % bis 2015 wurde damals vorausgesagt^[11]. Heute muss dieses Ziel als zu ehrgeizig bezeichnet werden. Dass der Übergang zu den Bioprodukten nur langsam in Gang kommt, hat verschiedene Gründe:

- Die chemische Industrie rechnet damit, dass die angestammten Petrochemikalien nicht so schnell verschwinden werden wie das Heizöl und das Benzin. Weltweit werden nur 7 % des Erdöls in der Chemie verarbeitet. Auch dann, wenn das Erdöl knapp wird, werden vermutlich noch lange genügend Restmengen für die Chemie vorhanden sein.
- Die etablierten Technologien der Petrochemie sind ausgereift und deshalb preisoptimiert. Die enzymatische Bioraffinerie muss sich dagegen erst entwickeln, wobei sie wegen ihres gänzlich anderen Charakters kaum Anleihen an bestehende Prozesse machen kann. Derzeit werden Verfahren der Depolymerisation durch *selektive enzymatische Hydrolyse (SEH)* von Biomasse entwickelt sowie Verfahren der optimierten Enzymproduktion.
- Die Bioprodukte werden auf lange Sicht noch teuer bleiben. Dies liegt nicht an den Preisen der Grundsubstanzen. Wie Tab. 1.1 demonstriert, bewegen sich die Preise der größten Kohlehydrat-Produkte, noch überwiegend aus Stärke und Zucker hergestellt, heute schon durchaus im gleichen Bereich wie erdölbasierte Grundchemikalien. Aus Cellulose erzeugt, können sie ausgesprochen billig werden. Der hohe Preis versteht sich vielmehr aus den genannten Kosten der Prozesstechnologie.

Tab. 1.1. Produktionsvolumen und Preise der billigsten Zucker und ihrer Derivate sowie zum Vergleich Preise petrobasierter Grundchemikalien (2005)^[6]

| | Weltproduktion [kt/a] | Preis [€/kg] |
|-------------------------|--------------------------|-----------------|
| Zucker | | |
| Saccharose | 140 000 | 0.2 |
| D-Glucose | 30 000 | 0.3 |
| D-Fructose | 60 | 1.0 |
| D-Xylose | 25 | 4.5 |
| D-Sorbitol | 650 | 1.8 |
| Zitronensäure | 1 500 | 1.0 |
| Petrochemikalien | | |
| Ethylen | 90 000 | 0.4 |
| Terephthalsäure | 12 000 | 0.7 |
| Adipinsäure | 1 500 | 1.1 |

Wenn die Phase der technologischen Entwicklung aber überwunden ist, wird sich eine Zuckerfolgechemie auf großer Skala aufbauen und Biochemikalien auf den Markt drängen^[12]. Ihr Potential wurde 2004 in einem umfassenden Report *Top Value Added Chemicals from Biomass* des US Department of Energy eingeschätzt^[13], der auch heute noch als Diskussionsgrundlage akzeptiert ist. In diesem Report wird ein möglicher Baukasten an Grundchemikalien aus der Bioraffinerie auf der Grundlage von Kohlenhydraten vorgeschlagen.

Dieser soll den entsprechenden Baukasten auf Petrobasis, also die C1-C4- und aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Steamcracker, teils ersetzen und teils ergänzen. Als voraussichtlich wichtigste wurden die zwölf Substanzen in Abb. 1.5 identifiziert.

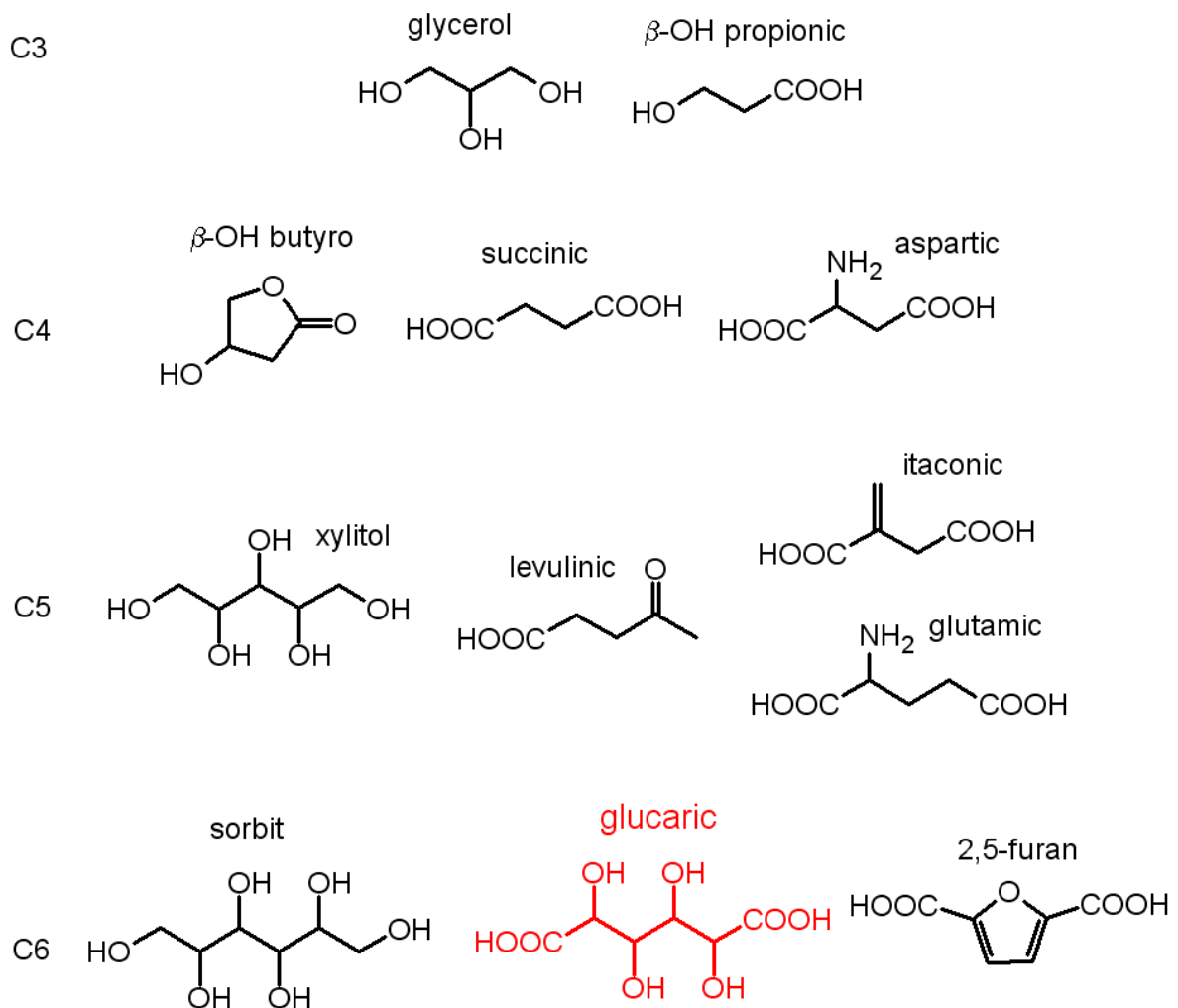


Abb. 1.5. Zuckerbasierte Carbonsäuren und Alkohole ^[13]

Prinzipiell fällt als Unterschied auf, dass die Substanzen in Abb. 1.5 ebenso wie die Zucker, von denen sie abstammen, hochfunktionalisiert sind, im Gegensatz zu den funktionslosen Aliphaten und Aromaten aus dem Erdöl. Während diese in der heutigen chemischen Industrie erst mit Funktionen besetzt werden müssen, wird eine bio-basierte Industrie eher die Aufgabe haben, bestehende Funktionen abzubauen.

Die Zuckerfolgechemie wird dementsprechend anders gestaltet werden als die angestammte organische Chemie auf der Erdölbasis der heutigen Industrie.

1.1 Zielsetzung

Die Hauptprodukte der Bioraffinerie sind einige Zucker und Zuckerderivate aus den Klassen der Hexosen und Pentosen. Diese können entweder ohne Abbau derivatisiert oder zu kleineren Molekülen abgebaut werden. Für beides enthält Abb. 1.5 Beispiele. Zu den Zuckerderivaten ohne Abbau zählen die Säuren und Lactone aus der Glucose und Galactose in Abb. 1.6, deren Chemie in dieser Arbeit beschrieben wird.

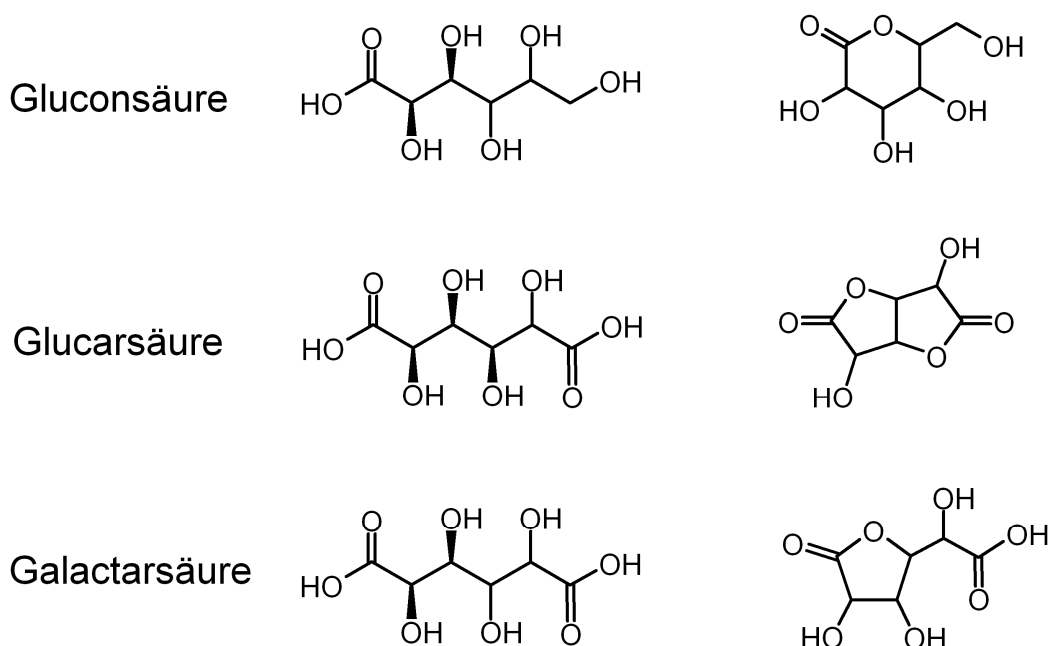


Abb. 1.6. Säuren aus der Glucose und Galactose in Ketten- und Lactonform

Diese Säuren und ihre Derivate zeichnen sich durch außerordentliche Reaktivität sowohl an ihren Carboxy- als auch an ihren Hydroxyfunktionen aus. Besonders vielseitig sind die Arsäuren, die mit ihren beiden Carboxyfunktionen in Polymere eingebaut werden können. Vor allem die Aminolyse ihrer Ester und Lactone ist von Interesse, die um Größenordnungen schneller abläuft als die von einfachen Estern. Die Amide entstehen schon bei Raumtemperatur auf der Minuten- bis Stundenskala.

Die Arsäuren sind deshalb für verschiedene Branchen der chemischen Industrie von Interesse. Die Chemie der kalthärtenden Klebstoffe, Lacke und reaktiven Beschichtungen basiert auf schnellen Kondensationen und Additionen. Bisher dominieren die Epoxyharze und die Polyurethane. Deren Precursor, die Epoxide und Isocyanate, stehen aber wegen ihrer Toxizität in der Kritik stehen. Deshalb sucht die Industrie

intensiv nach neuen Reaktivbausteinen für die polymeren Netzwerke. Als solche bieten sich prinzipiell die aktivierten Ester an, zu denen die aromatischen Ester und die Zuckerester zählen. Erstere sind aus heutiger Sicht keine ernsthafte Option. Die biobasierten Zuckerester haben dagegen das Potential, die konventionellen Bausteine zu ergänzen oder zu ersetzen. Auch im Bereich Lifescience mit der Nahrungsmittel-, Kosmetik-, Hygiene- und Pharmaindustrie wird nach neuen, unbedenklichen und möglichst biobasierten Polymeren gesucht. In Form von Filmen, Gelen, Verdickern oder Emulgatoren können sie in sehr verschiedenen Produkten wie zum Beispiel Saucen, Salben, Wirkstoffpräparaten und bioabbaubaren Schichten eingesetzt werden.

Diese Arbeit wurde im Zuge dieser Entwicklungen in Kooperation mit zwei Industriefirmen durchgeführt. Die Grundreaktionen der Zuckerester, die Hydrolyse, Umesterung und Lactonisierung sowie insbesondere die Aminolyse, wurden bisher noch nie systematisch erforscht. Entsprechende Studien wurden in dieser Arbeit an Modellsystemen und polymeren Netzwerken durchgeführt und erste kalthärtende Filmsysteme mit den Arsäureestern als biobasierte Vernetzer hergestellt.

2 Saccharide

Zu der großen Klasse der Saccharide gehören mono-, di-, oligo- und polymere Zucker sowie ihre Derivate. Die Zucker, die wegen ihrer Summenformel $[C(H_2O)]_n$ auch Kohlenhydrate genannt werden, zählen zu den höchstfunktionalisierten Molekülen in der Natur. Sie tragen an den Kohlenstoffen einer linearen Kette jeweils eine Aldehydgruppe (Aldosen), eine Ketogruppe (Ketosen) oder eine Hydroxyfunktion. Zucker mit fünf oder sechs Kohlenstoffen werden als Pentosen beziehungsweise Hexosen bezeichnet. Im folgenden werden nur die Aldohexosen und ihre Säuren sowie die zugehörigen Polymere beschrieben.

2.1 Hexosen

Die Aldohexosen mit der Summenformel $[C(H_2O)]_6$ sind die in der Natur am häufigsten vorkommenden Zucker. Sie liegen offenkettig und zyklisch als *Pyranose* vor, wobei die Ringform vorherrscht (Abb. 2.1)^[14].

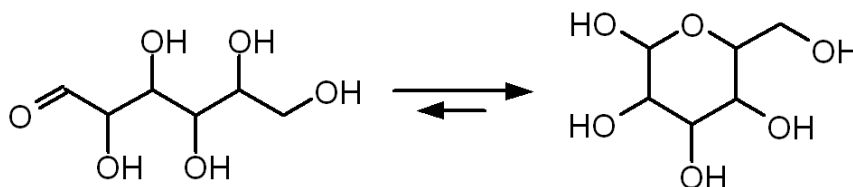


Abb. 2.1. Offenkettige und pyranoide Struktur der Hexosen

Die Hydroxyfunktionen können verschieden angebunden sein, woraus sich acht Isomere Hexosen ergeben. Sie sind asymmetrisch und bilden deshalb D/L-Isomerenpaare. Mehrere Darstellungen der Konfiguration haben sich eingebürgert, die in Abb. 2.2 für die Glucose gezeichnet sind.

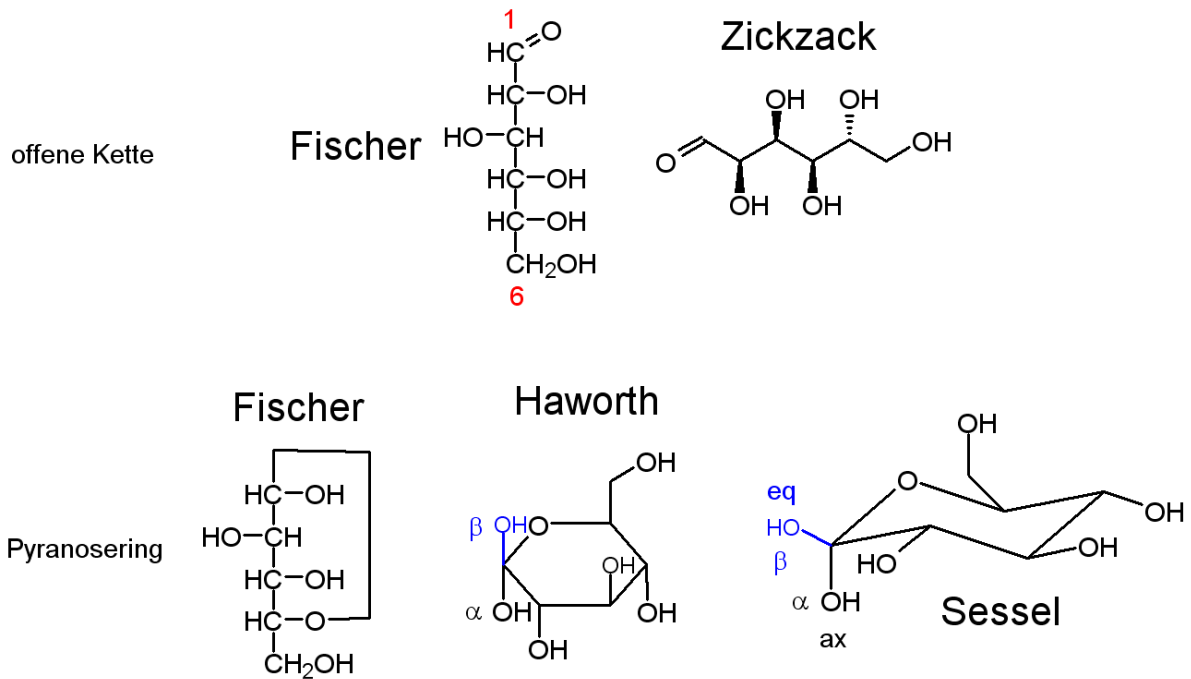


Abb. 2.2. Darstellungsformen von Monosacchariden am Beispiel der D-Glucopyranose

Von den Hexosen finden sich nur die D-Mannose, die D-Galactose und vor allem die D-Glucose in der Natur (Abb. 2.3), die Galactose kommt zusätzlich in der L-Konfiguration vor^[15].

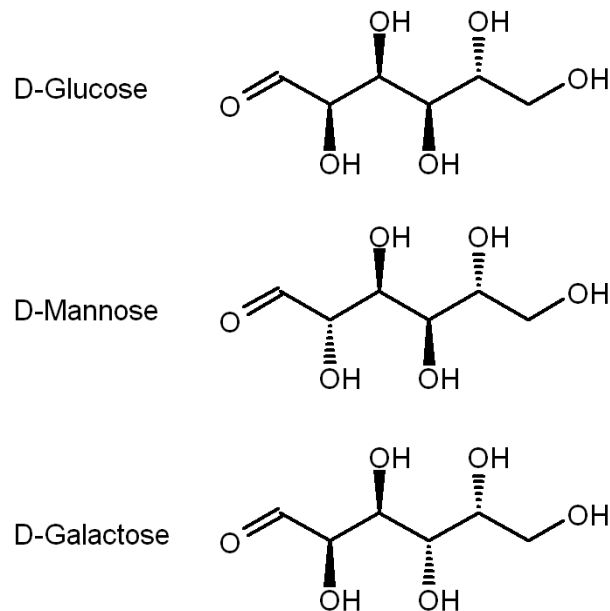


Abb. 2.3. Natürlich vorkommende D-Hexosen

Die wichtigsten Polysaccharide sind in Abb. 2.4 dargestellt. Die Cellulose und die Stärke bestehen aus Glucose, das Chitin aus einem Derivat des Glucosamin und das Pektin aus der Galacturonsäure, einem Galactosederivat^[15]. Die Polysaccharide werden direkt als Bau- und Brennstoffe, in Futter- und Nahrungsmitteln sowie in der Papierherstellung eingesetzt. Derivate der Cellulose, Ether wie die Methylcellulose, Ester wie das Celluloseacetat und Salze wie die Carboxymethylcellulose, werden vielfältig in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Klebstoffen oder als Folien und Fasern eingesetzt^[16,17]. Stärken finden sich in ähnlichen Einsatzgebieten.

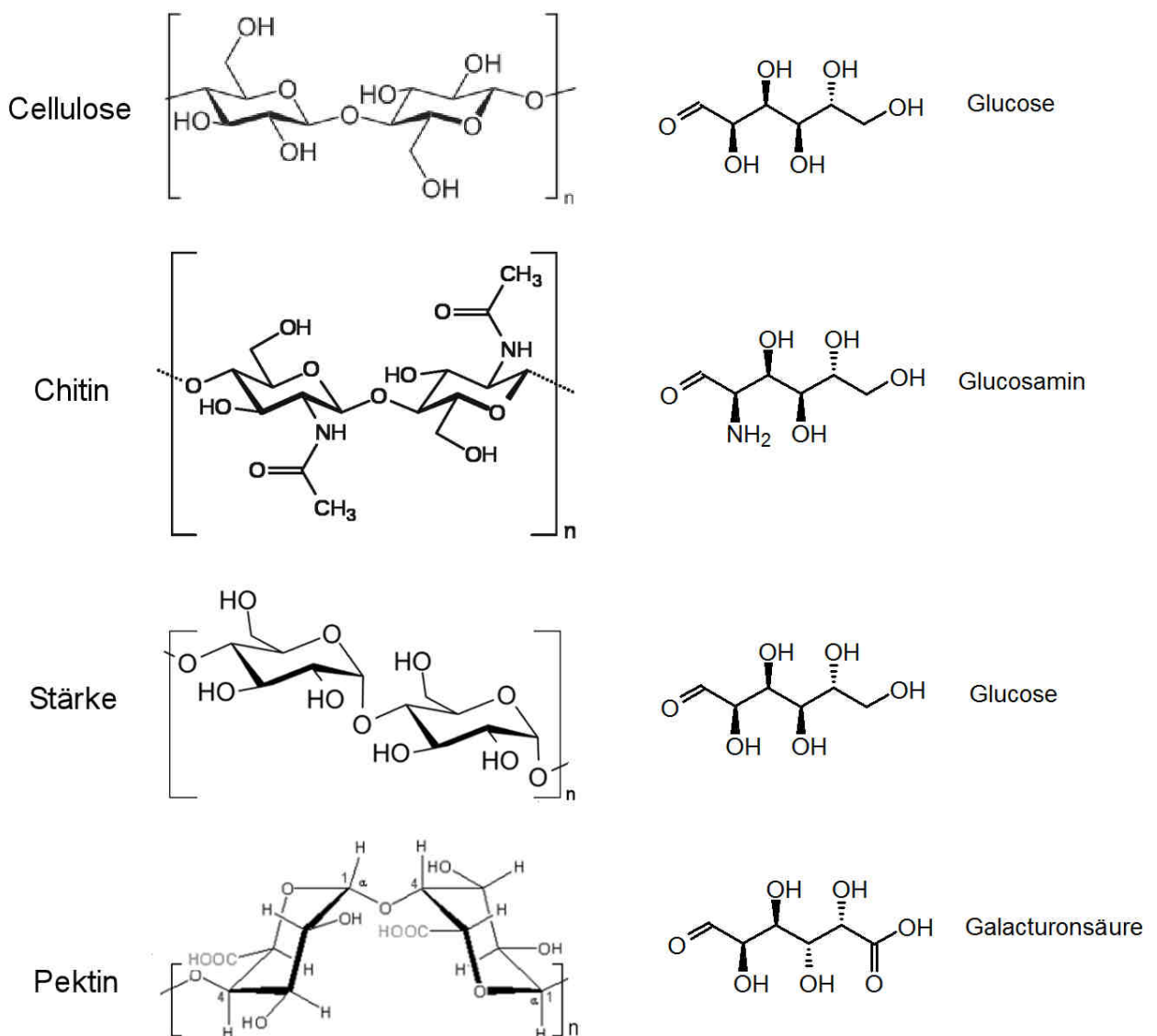


Abb. 2.4. Wichtige Polysaccharide

Die künftige Zuckerchemie wird vor allem auf der Glucose aufgebaut werden, da Cellulose als Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden eine unerschöpfliche Quelle darstellt, wenn auch die Glucose heute noch wegen der leichten Gewinnung aus der Stärke gewonnen wird. Daneben wird die Chemie der Galactose Bedeutung gewinnen, deren Derivate aus der Galacturonsäure des Pektins abgeleitet werden können.

In Abb. 2.5 und Abb. 2.6 sind Reaktionen der Glucose und der Galacturonsäure zusammengestellt. Bei der Glucose sind außer dem Abbau zum Ethanol die Reduktion zum Sorbit, die Oxidation über das Gluconolacton zum Dilacton und die oxidative Dehydratation zur Furandicarbonsäure wichtig. Sorbit und seine zyklischen Anhydroderivate Sorbitan und Isosorbit werden vielfältig in Emulgatoren für Kosmetika eingebaut. Isosorbit eignet sich als Monomer in Polyestern, ebenso wie die Furandicarbonsäure (BioPET).

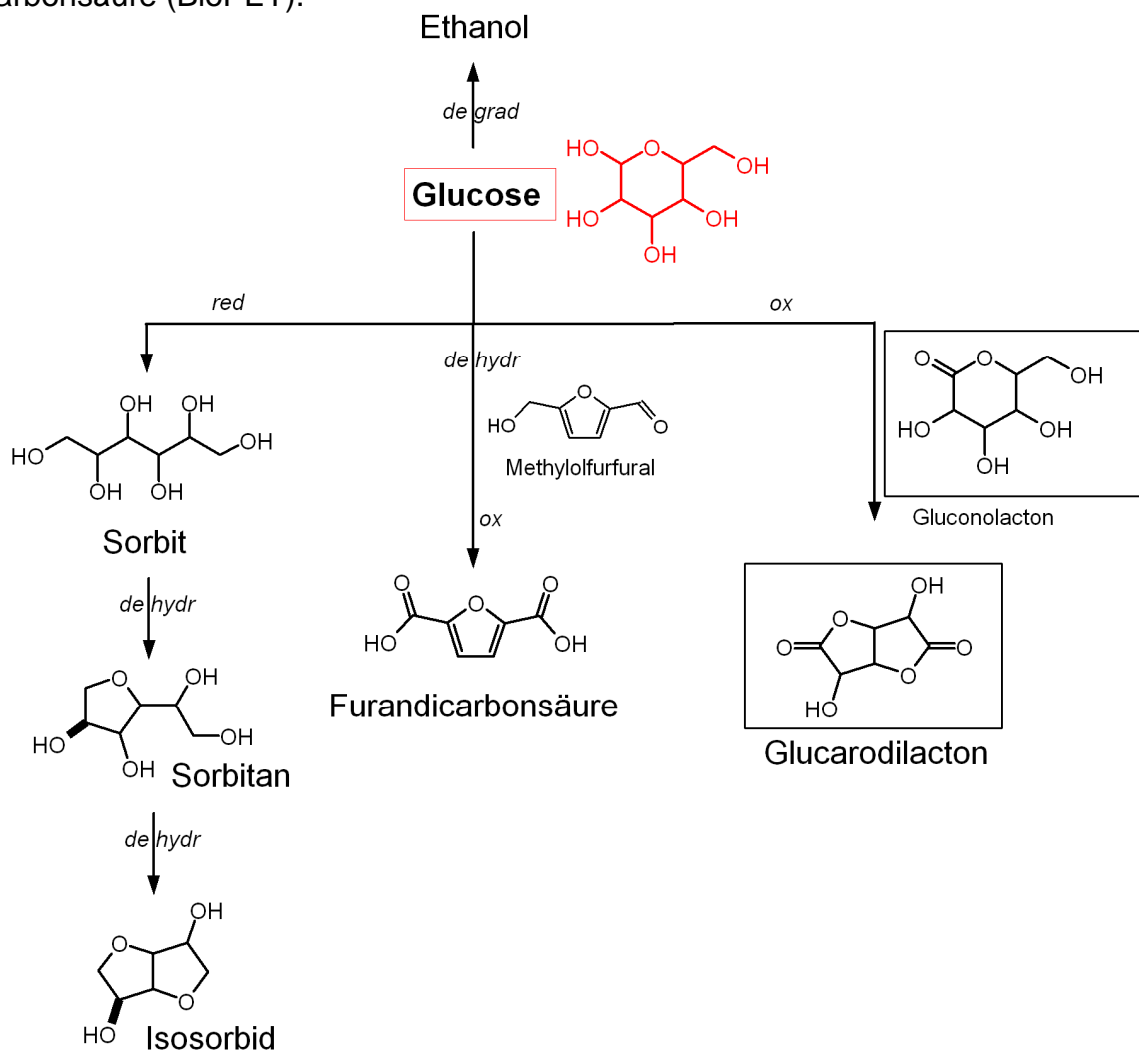


Abb. 2.5. Derivate der Glucose

Die Galacturonsäure ist besonders attraktiv, weil sie zwei verschiedene Carbonylfunktionen trägt, die Aldehyd- und die Säuregruppe. Sie kann zu dem stabileren Uronacetal glykosiliert oder zu der Galactarsäure oxidiert werden. Die in Abb. 2.5 und Abb. 2.6 schwarz umrahmten Substanzen, das Gluconolacton und das Glucarodilacton sowie die Galactarsäure, gehören zur Klasse der Zuckersäuren. Sie werden im nächsten Abschnitt angesprochen.

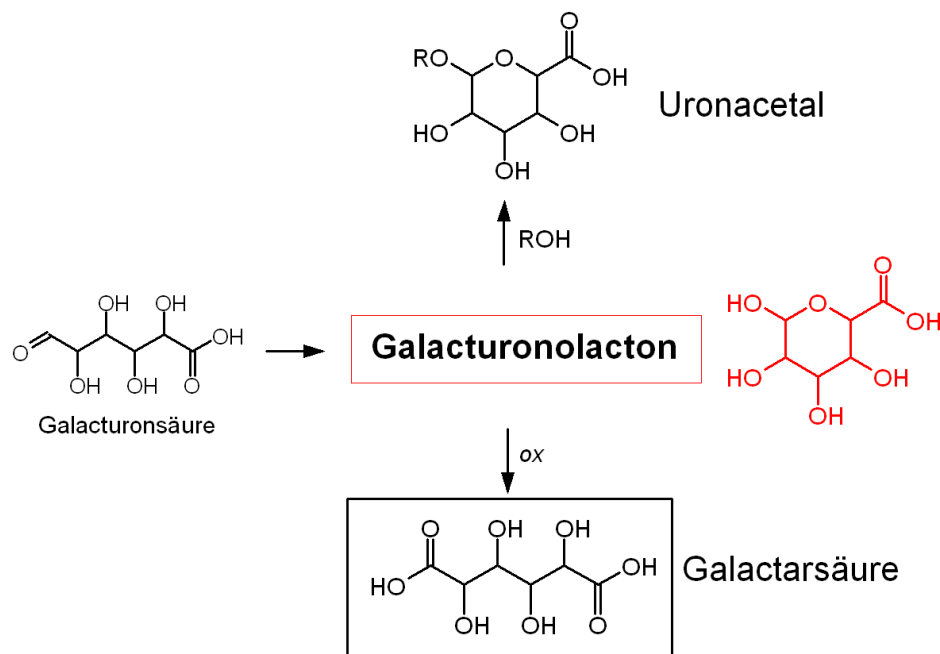
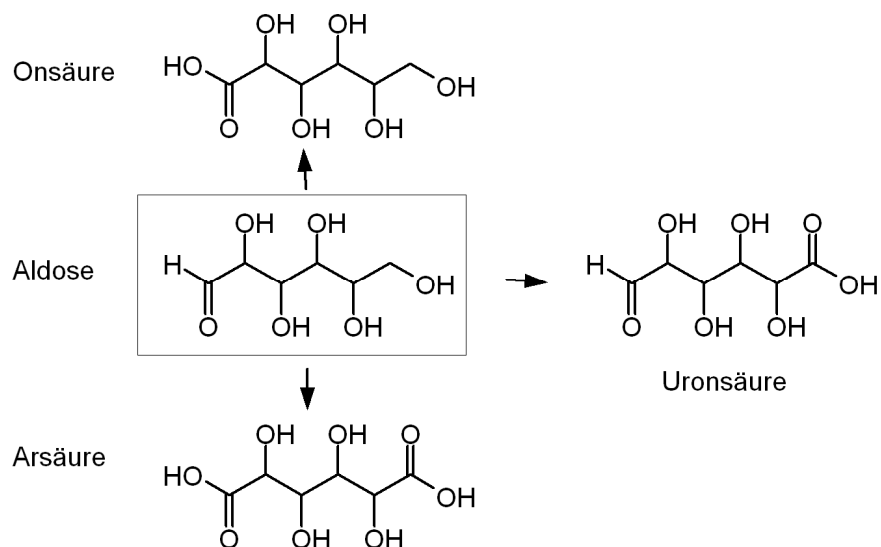


Abb. 2.6. Derivate der Galacturonsäure

2.2 Zuckersäuren

Hexosen können einfach oder doppelt zu Säuren oxidiert werden (Abb. 2.7)^[14]. Die Oxidation der Aldehydgruppe führt zur Onsäure, die der terminalen CH₂OH-Gruppe zur Uronsäure und die an beiden zur Arsäure. Wegen ihrer vielen Funktionen sind diese Säuren sehr vielfältig umwandelbar. Reaktionen an den Hydroxyfunktionen leiden allerdings daran, dass sie selten gut kontrolliert werden können. Die Reaktionen an den Carbonylgruppen sind selektiver. Die Onsäuren tragen nur eine Carbonylgruppe. Vielseitiger sind die Uron- und Arsäuren mit zwei Carbonylgruppen, mit denen sie in Ketten eingebaut werden können. Die Arsäuren reagieren dabei symmetrisch, die Uronsäuren dagegen asymmetrisch.

Abb. 2.7.
Zuckersäuren aus
einer Hexose



Im folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Säuren der Glucose und der Galactose beschrieben.

2.2.1 Gluconsäure

Die Gluconsäure kann aus Glucose durch mikrobiologische Fermentation mit *Acetobacter*, *Pseudomonas*, *Penicillium*-Spezies oder *Aspergillus niger* erhalten werden^[18], aber auch schonend mit organischen Prozessen. Die heterogene Katalyse mit Sauerstoff an Übergangsmetallen wie Palladium oder Platin^[19] oder mit Goldnanopartikeln^[20] oxidiert den Aldehyd selektiv quantitativ, ebenso wie Brom oder Iod^[21]. In Wasser liegt die Gluconsäure fast vollständig in Form als δ -Gluconolacton vor (Abb. 2.5).

Die Gluconsäure findet in Form des Natriumsalzes Anwendung als extrem basenstabiler Chelatligand für Metalle und wird beispielsweise zur Flaschenreinigung oder Eisenmetallentrostung eingesetzt. Daneben wird es in pharmazeutischen Anwendungen eingesetzt. Das Lacton wird als Säuerungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie verwendet^[18,22].

2.2.2 Galacturonsäure

Werden die Aldosen selektiv am C6 oxidiert, entstehen die biologisch bedeutsamen Uronsäuren, die vielfach für Stoffwechseluntersuchungen benötigt werden^[23]. Sie werden nicht industriell hergestellt, denn zur selektiven Oxidation an C6 muß der Aldehyd der Hexose an C1 aufwendig blockiert werden, bevor katalytisch mit Sauerstoff und Platin oxidiert wird, wobei dieses System eine geringe Selektivität für die Oxidation an C6 aufweist^[18,24].

Die Galacturonsäure (Abb. 2.6) kann jedoch aus Pektin, das zu einem Großteil aus Homopolygalacturonsäure aufgebaut ist, enzymatisch nach einem eigens von der Südchemie AG entwickelten Verfahren^[9] gewonnen werden. Pektine kommen in allen höheren Landpflanzen vor, wo man sie in allen festeren Bestandteilen, beispielsweise den Stängeln, Blüten und Blättern, findet. Pflanzen mit hohem Pektingehalt sind beispielsweise Äpfel, Citrusfrüchte oder Zuckerrüben, von denen sich vor allem die Zuckerrüben zur Gewinnung der Galacturonsäure eignen.

2.2.3 Glucar- und Galactarsäure

Die Oxidation der Aldosen sowohl am C1- als auch am C6-Kohlenstoff zu den Arsäuren gelingt nicht so schonend und selektiv wie diejenige zu den Onsäuren. Sie muss mit konzentrierter Salpetersäure durchgeführt werden. Als relativ unlösliche Verbindung ist das Kaliumsalz der Glucarsäure zu $\cong 40\%$ isolierbar^[25]. Die Galactarsäure fällt bei diesem Verfahren wegen ihrer hohen Kristallinität direkt aus und lässt sich in hoher Ausbeute isolieren^[26].

Da die Galactose viel weniger gut zugänglich ist als die Glucose, kann die Galactarsäure aber nicht nur aus dem Zucker, sondern auch aus dessen Uronsäure (Kap. 2.2.2) hergestellt werden. Diese kann am C1 enzymatisch mit den Microorganismen *Aspergillus niger* und *Hypocrea jecorina*^[27] oder heterogen katalysiert mit kohlenstoffgeträgertem Platin oxidiert werden^[18, 19].

Die Arsäuren werden bisher nur als kontrolliert Calcium oder Magnesium abgebende Substanzen, als nichtionische und anionische Tenside in Seifenrezepturen oder als Zwischenprodukte in der Emulgator- oder Kunststoffherstellung verwendet^[18]. Ihr Potential ist aber weit größer.

In Abb. 2.8 sind wichtige Reaktionen der Galactarsäure formuliert, die in dieser Arbeit charakterisiert werden.

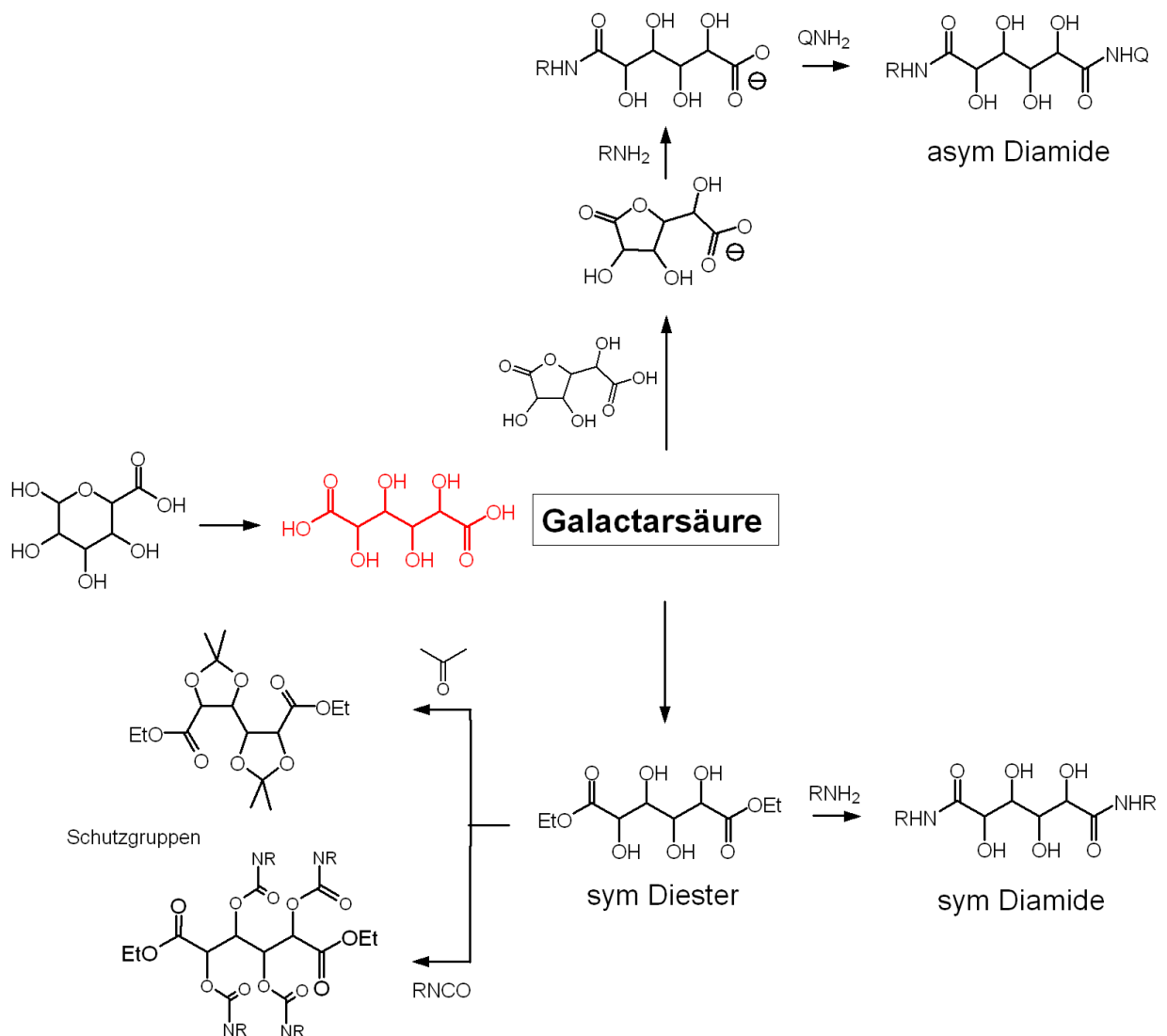


Abb. 2.8. Wichtige Reaktionen der Galactarsäure

Für die Glucarsäure kann ein ähnliches Schema aufgestellt werden. Interessanter ist aber ihr doppeltes Lacton, das Glucarodilacton (Abb. 2.9), das nicht wie die anderen Zuckerderivate multifunktionell, sondern mit seinen je zwei Hydroxy- und zwei Lactonfunktionen nur doppelt bifunktionell ist. Seine Reaktionen können deshalb kontrollierter gestaltet werden.

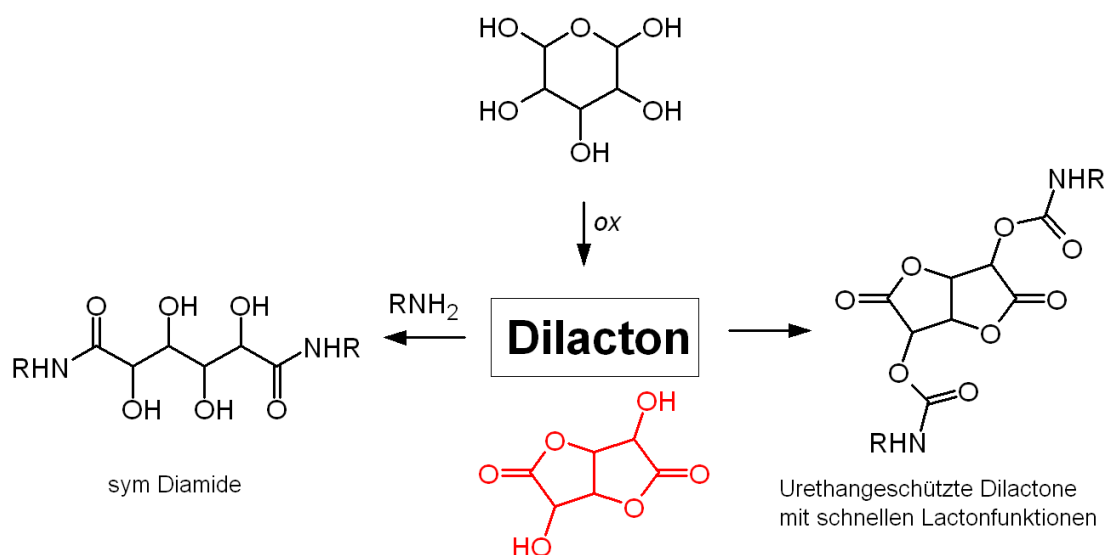


Abb. 2.9. Wichtige Reaktionen des Glucarodilactons

2.3 Aktivierte Ester

Die Veresterung von Säuren und die Umesterung von Estern sowie die Aminolyse von Säuren und Estern zählen zu den wichtigsten Reaktionen der Organik und der Polymerchemie. Diese Reaktionen finden in der Regel bei Temperaturen über 200 °C statt. Als Beispiel kann die Produktion des Polyamids 6.6 aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin dienen, die mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 100$ kJ/mol verläuft^[28] (Abb. 2.10)^[29]. Mit Spezialprodukten und aufwändiger Katalyse können die Prozesse zwar beschleunigt werden, sie eignen sich dann aber nicht mehr für die industrielle Produktion^[30,31].

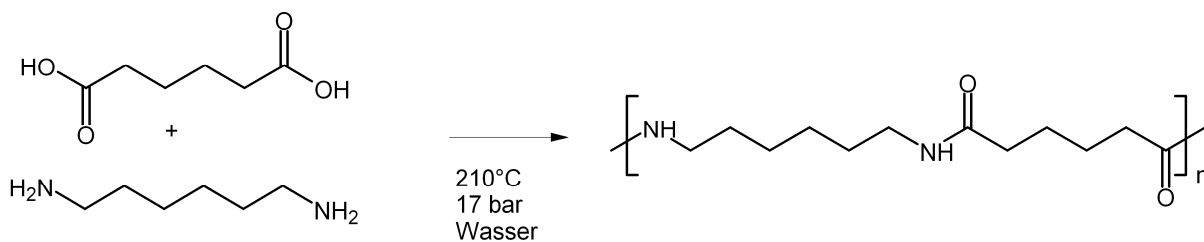


Abb. 2.10. Polyamid 6.6 aus HMDA und Adipinsäure

Es gibt aber zwei Klassen von sogenannten *aktivierten Estern*, die anomal reaktiv sind, zum einen die phenolischen und heterozyklischen Ester und zum anderen die Zuckerester. Beide wurden vor allem seit 1973 von Ogata in einer Reihe von Publikationen charakterisiert^[32-39].

Elektronenarme, aromatische Ester der Adipinsäure weisen in der Aminolyse mit Hexamethyldiamin so hohe Reaktionsraten auf, dass bei 30°C in DMSO und NMP in wenigen Stunden Polyamide entstanden (Abb. 2.11)^[38]. Die Aktivierungsenergie sinkt auf $E_A \approx 30 \text{ kJ/mol}$ ^[38,40]. Die Reaktionen gelingen aber nur in polar-aprotischen Medien und erforderten teils teure und immer toxische Alkohole.

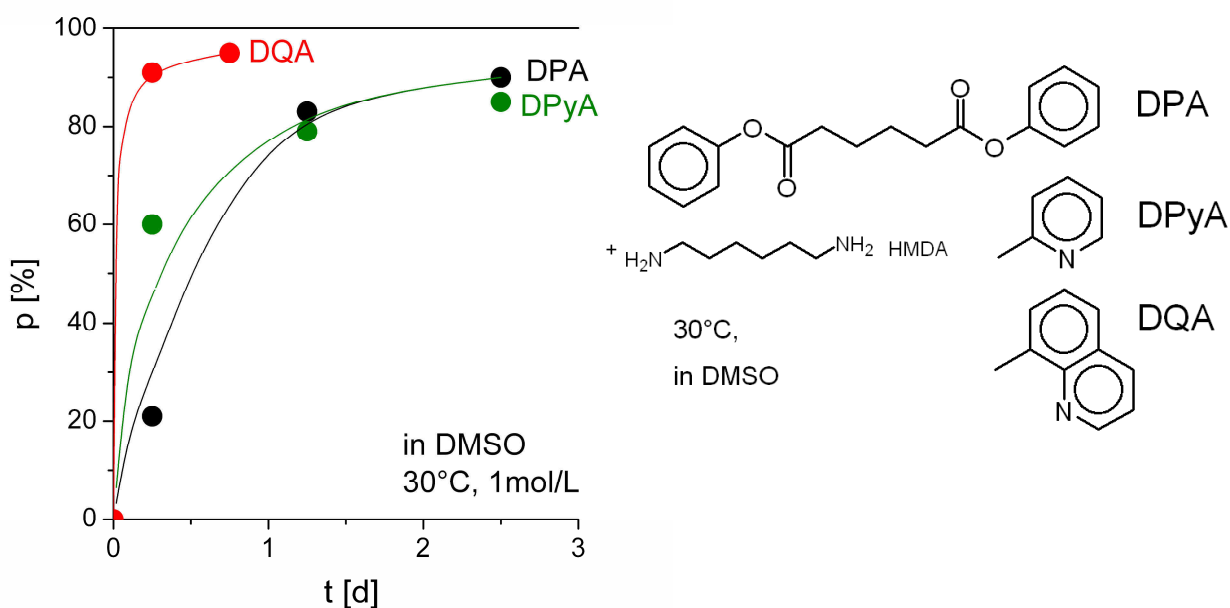


Abb. 2.11. Umsatzkurven der Aminolyse aromatischer Ester in DMSO bei 30 °C^[38]

Bei diesen Aminolysen wirkt die Alkoholkomponente der Ester beschleunigend. Bei den Estern der Zuckersäuren übernimmt die Säurekomponente diese Wirkung. In den Arbeiten von Ogata zu Galactarestern wurde die außerordentliche Reaktivität von Zuckerestern erstmals offenbar. In Abb. 2.12 hebt sich die Aminolyse des einfachen Galactardiethylesters extrem von der des Wein- und Adipinesters ab^[34]. Bei 30 °C entstand das Amid in Methanol innerhalb von 3 h.

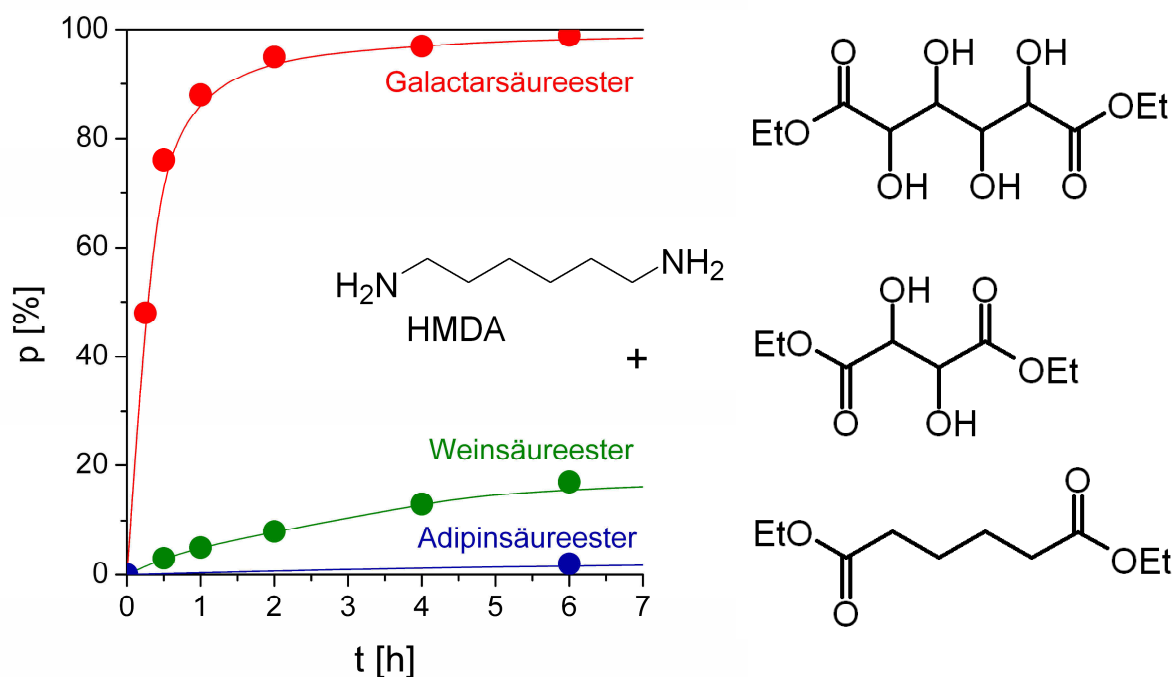


Abb. 2.12. Umsatzkurven der Aminolyse des Galactar-, Wein- und Adipinesters in Methanol bei 30 °C^[34].

Der von Ogata vorgeschlagene Mechanismus der Aktivierung sieht intra- und intermolekulare Übergangszustände vor, in denen die β -ständige Hydroxyfunktion die Hauptrolle spielt (Abb. 2.13).

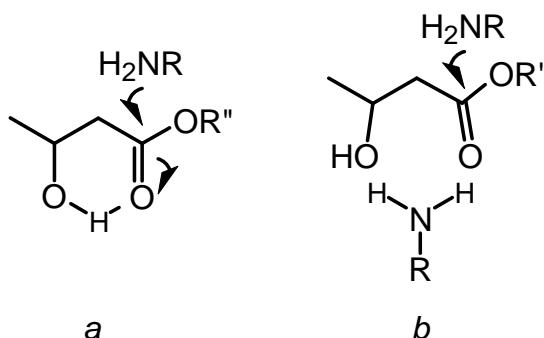


Abb. 2.13. Mechanismus der Aktivierung nach Ogata: (a) intramolekular, (b) intermolekular^[34]

Aus dem Galactarsäurediethylester konnten hydroxylierte Polyamide bei Raumtemperatur hergestellt werden, um Größenordnungen schneller als aus der Adipinsäure beim Polyamid 6.6 (Abb. 2.14).

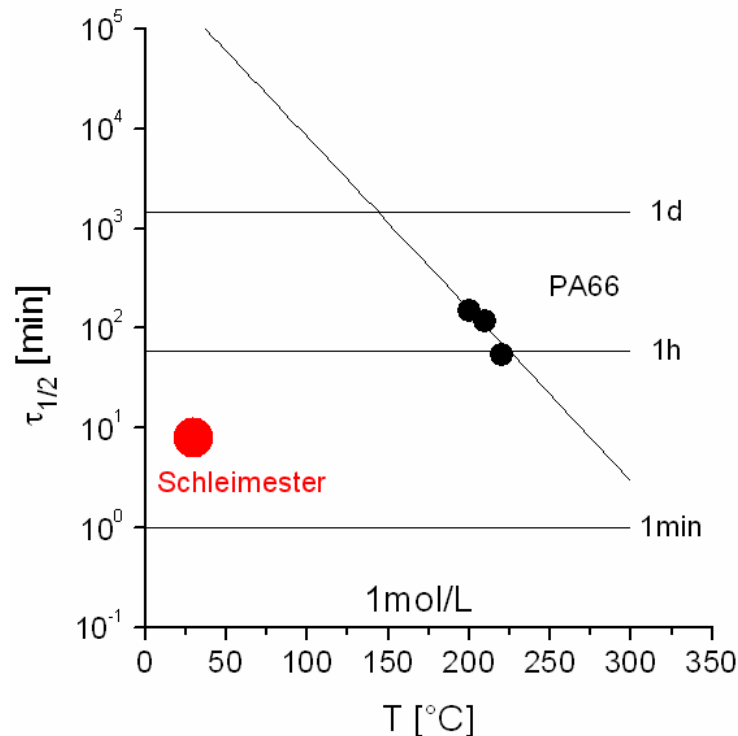


Abb. 2.14. Halbwertszeiten der Aminolyse des Schleimesters und des AH-Salzes von PA 6.6^[34,28].

2.4 Zuckersäurepolymere

Seit den siebziger Jahren wurde die schnelle Aminolyse von Ogata, Hashimoto und Kiely zum Aufbau von polyhydroxylierten Polyamiden aus Diaminen und Zuckereestern genutzt^[32,34,41-51]. Die Produkte wurden *Polyhydroxypolyamide* (PHPA) genannt (Abb. 2.15).

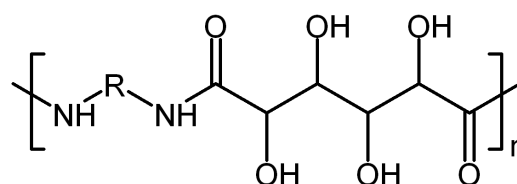


Abb. 2.15. Polyhydroxypolyamid

Die Ester der Glucar-, Galactar-, Mannar- und Xylarsäure und aliphatische C2-C12-Diamine wurden verwendet, um Polymere mit unterschiedlicher Hydrophilie maßzuschneidern. Die PHPA konnten ohne Schutzgruppen bei Raumtemperatur hergestellt werden. Sie sind amorpher und hydrophiler als die entsprechenden Nylontypen und hydrolysieren im Sauren leichter. Zudem sind sie in polar-aprotischen Medien löslicher. Die PHPA auf Basis der Schleimsäureester wiesen die höchsten Schmelzpunkte und die geringste Wasserlöslichkeit auf, da in ihnen wegen der hohen Symmetrie die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen besonders ausgeprägt sind^[52].

Die Polykondensation zu den PHPA lieferte aber keine echten Polymere. Die Molmassen blieben bei 1.5-7 kDa. Sie schmolzen bei 180-230 °C unter Zersetzung. Durch den Einbau heteroatomenthaltender Amine oder Dicarbonsäuren von Disacchariden^[49] konnten die Schmelzpunkte erniedrigt werden, jedoch schmolzen die Copolymere nach wie vor unter Zersetzung. Als Thermoplaste eignen sich die PHPA somit nicht. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in praxisrelevanten Medien fanden sie auch sonst bis heute keine industrielle Anwendung.

Dagegen wurden mit Erfolg Netzwerke auf Arsäurebasis hergestellt, in Form von Hydrogelen^[53,54] und zuckerbasierten Polyurethangelen für Drug-Delivery-Systeme^[55-59]. Diese werden in Kap. 7 und Kap. 8 wieder aufgegriffen.

3 Schleimsäure und Glucarsäure

Die Basis dieser Arbeit stellen die beiden Arsäuren der Galactose und Glucose dar (Abb. 3.1). Die Galactarsäure wird des Weiteren mit dem Synonym Schleimsäure bezeichnet. Die Schleimsäure mit ihren symmetrisch angeordneten Hydroxyfunktionen stellt eine meso-Form dar. In der Glucarsäure sind die Hydroxyfunktionen dagegen asymmetrisch gestellt.

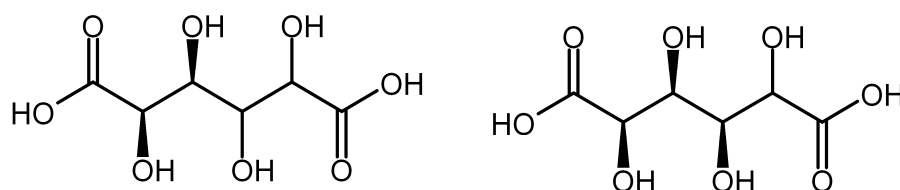


Abb. 3.1. Schleimsäure und Glucarsäure

Dieser Unterschied der Molekülgeometrie hat die generelle Konsequenz, dass die Schleimsäure und ihre Derivate durchweg höher schmelzend, besser kristallisierbar und weniger löslich sind.

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Reaktionen der beiden Säuren sowie die Synthesen der im Rahmen der Arbeit verwendeten Säurederivate, der Ester und Lactone, vorgestellt. Zudem wird die Stabilität dieser Derivate charakterisiert, die in Kap. 4-7 in der Aminolyse eingesetzt werden.

3.1 Schleimsäure

Die Schleimsäure ist hochkristallin und in fast allen Medien unlöslich. Sie ließ sich aber mit Säuren und Basen reaktiv auflösen, wobei sie die drei Reaktionen in Abb. 3.2 einging. Im Basischen löste sie sich als Salz, in Säuren zum Säurelacton und speziell in saurem Alkohol zum zugehörigen Diester und Esterlacton.

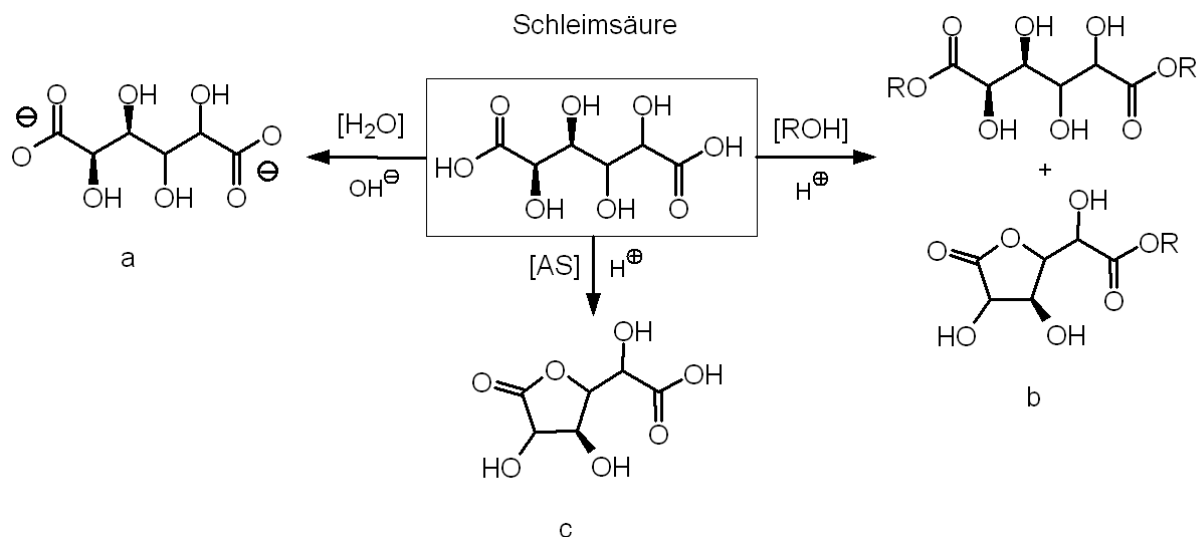


Abb. 3.2. Grundreaktionen der Schleimsäure: (a) Verseifung, (b) Alkoholyse, (c) Lactonisierung

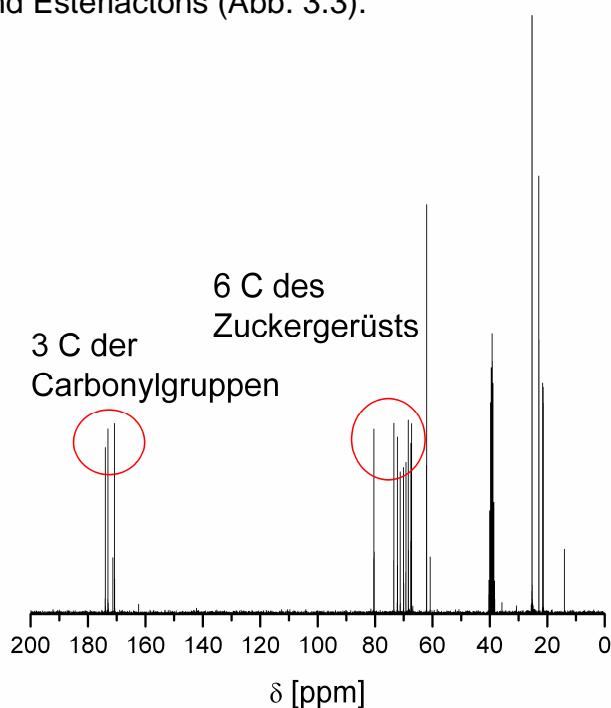
Verseifung

Unter aminbasischen Bedingungen wurde aus Schleimsäure in Wasser ein Ammoniumcarboxylat hergestellt, das durch Ausfällen in Aceton aus der wässrigen Reaktionslösung isoliert wurde.

Alkoholyse

In schwefelsaurem Methanol, Ethanol oder Isopropanol entstanden aus der Schleimsäure Lösungen des Diesters und Esterlactons (Abb. 3.3).

Abb. 3.3.
¹³C-NMR-Spektrum
des Gemisches
aus Diester und Esterlacton
aus Isopropanol



Aus diesem Gemisch fielen beim Abkühlen oder Aufkonzentrieren stets nur die Diester aus (Abb. 3.4a). Sie waren nur hochverdünnt in Wasser, Methanol und DMSO löslich.

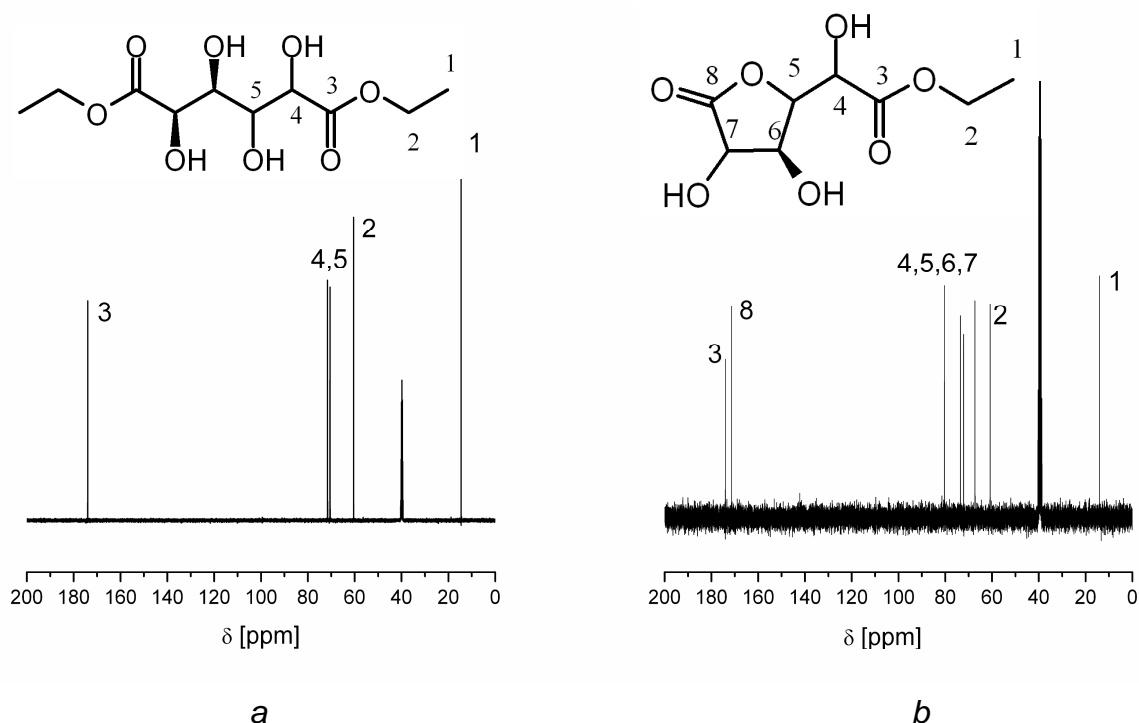
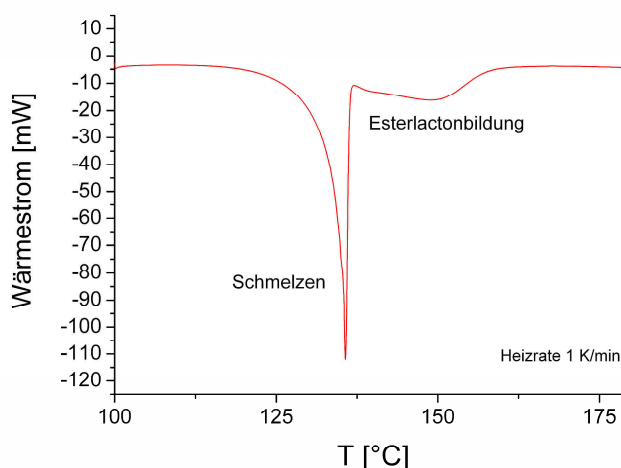


Abb. 3.4. ^{13}C -NMR-Spektren von: (a) Diethyldiester; (b) Ethylestermonolacton

Die Esterlactone (Abb. 3.4b) wurden aus den Diestern auf zwei Wegen gewonnen:

- Erstens entstanden sie beim Aufheizen der Diester in der Schmelze unter Wasserabspaltung. Dabei durfte die Temperatur 150 °C nicht überschreiten, sonst zersetzten sie sich. Deshalb wurden die Diester im alkoholfuchten Zustand erhitzt, in dem der Schmelzpunkt erniedrigt war. Der Schmelzpunkt des Diethylesters wurde so von 161 °C auf 134 °C gesenkt (Abb. 3.5). Das Esterlacton fiel nach Fällen von Resten des Diesters als Sirup an, der beim Auskristallisieren in Dioxan oder Aceton Probleme bereitete und nur in Ausbeuten unter 40% kristallin erhalten wurde.
- Zweitens gingen die Diester in basischen oder sauren polar-aprotischen Medien wie DMAc und DMSO vollständig ins Esterlacton über. Nach Abziehen des Lösemittels wurde der Esterlactonsirup umkristallisiert.

Abb. 3.5.
DSC-Kurve: Schmelzpeak
und Reaktionspeak des
Ester-Lacton-Übergangs



Lactonisierung

Das Säurelacton wurde durch reaktives Lösen der Schleimsäure unter Zugabe eines sauren Katalysators in DMSO als Sirup hergestellt.

3.2 Glucarsäure

Die Basis der Glucarsäurederivate ist das kristalline Calcium-Salz der Glucarsäure. Das Salz reagiert im Säuren prinzipiell wie die Schleimsäure. In Wasser liegen Säure- oder Salzfunktionen vor, in polar aprotischen Medien bilden sich Säurelactone und in Alkoholen Ester-Lactongemische aus.

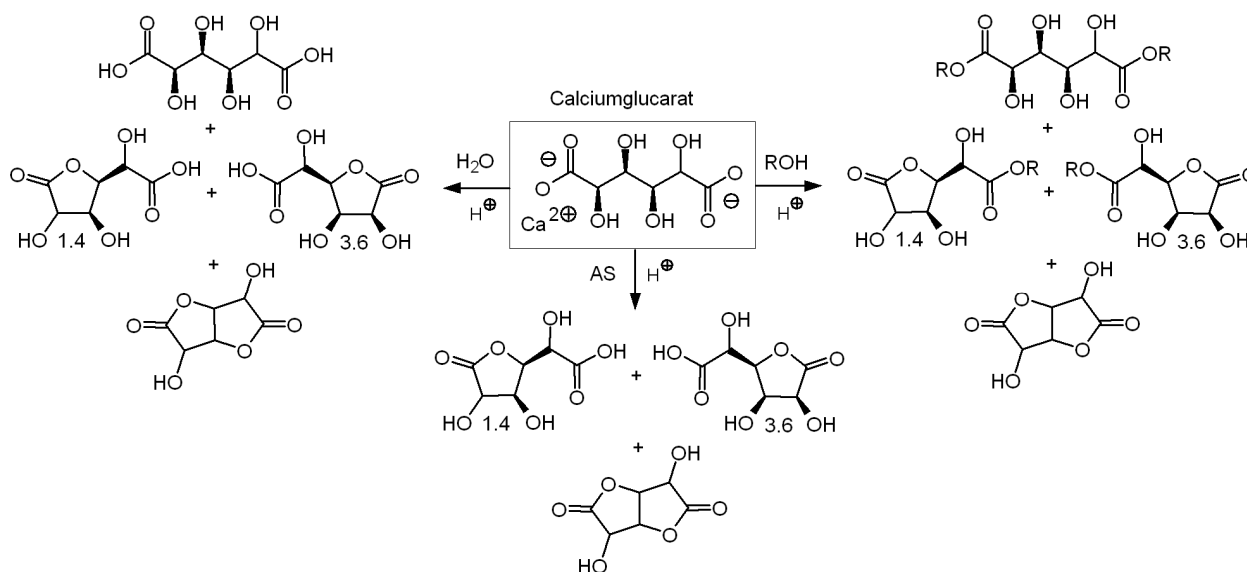


Abb. 3.6. Grundreaktionen der Glucarsäure

Die asymmetrisch gebaute Glucarsäure kann zwei verschiedene Monolactone und ein Dilacton bilden, weswegen die Ester-Lacton-Gemische komplexer als bei der Schleimsäure (Abb. 3.6) sind ^[60]. Diese Gemische sind gut löslich, daher ist eine Komponententrennung, insbesondere die Trennung der beiden Lactone, kaum möglich. Lediglich der Glucarsäurediethylester und das Glucarodilacton sind mit einfachen Methoden isoliert herstellbar.

Glucarsäurediethylester

Der Ester entstand beim Lösen des Calciumsalzes der Glucarsäure in schwefelsaurem Ethanol. Nach mehrstündigem Kochen, Filtration und Einengen der Lösung fiel das Produkt beim Erkalten der Lösung aus. Die Ausbeute betrug nur 40 %, da die Lösung noch Monolactone enthielt.

Dilacton der Glucarsäure

Das Calciumsalz der Glucarsäure wurde mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Aceton-Wasser-Gemisch zur Glucarsäure und den beiden Lactonsäuren umgesetzt. Wenn die Lösung aufkonzentriert wurde, entstand ein Sirup, der unter Inertgas erhitzt wurde, wobei die Säuren zum Dilacton dehydratisiert wurden. Nach Umkristallisation in Dioxan wurde das Dilacton kristallin in Ausbeuten von rund 40 % erhalten. Die einfache Formel des Dilactons suggeriert Symmetrie, seine Hydroxyfunktionen sind tatsächlich aber asymmetrisch angeordnet, wie das NMR-Spektrum in Abb. 3.7 beweist. Das Glucarodilacton ist in vielen Lösemitteln wie DMSO, Alkoholen, THF und Aceton hervorragend löslich.

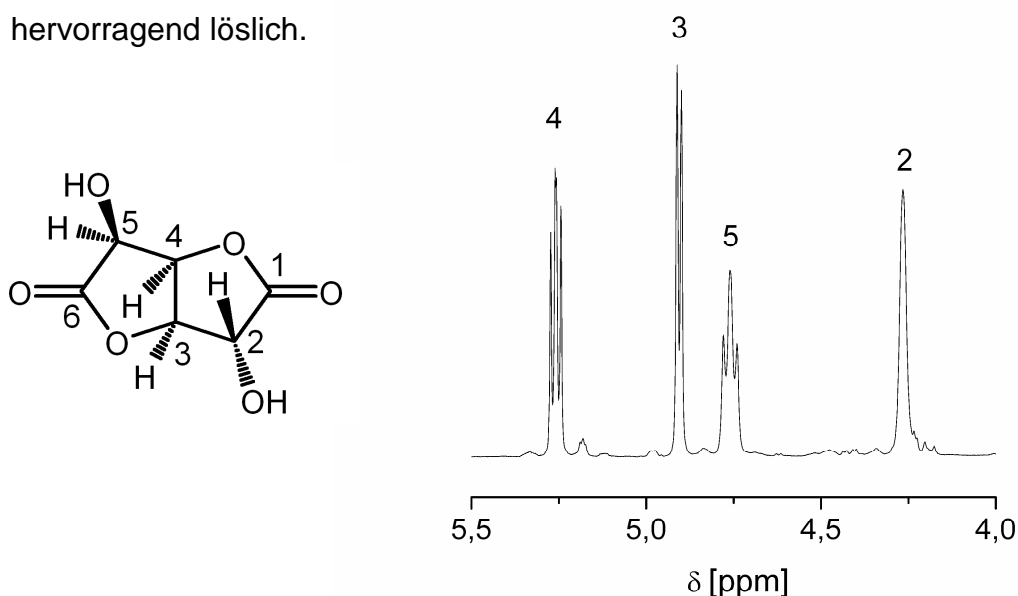


Abb. 3.7. ¹H-NMR-Spektrum des asymmetrischen Glucarodilactons in DMSO

3.3 Geschützte Ester und Lactone

An den Hydroxyfunktionen können die Schleimsäure- und Glucarsäurederivate mit Estern, Ethern oder Isocyanaten funktionalisiert werden (Abb. 3.8).

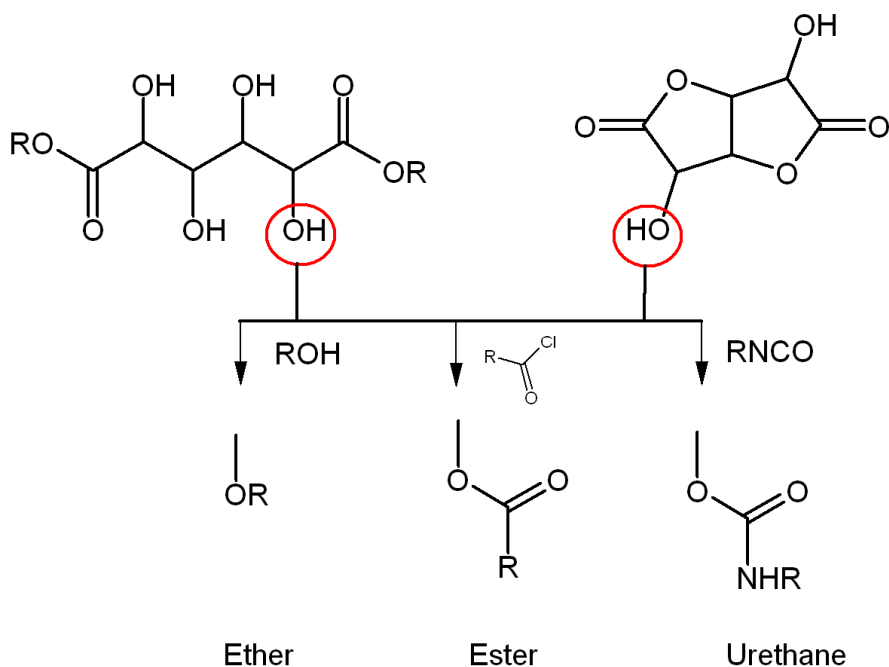


Abb. 3.8. Funktionalisierung der Zuckersäureester

Wegen ihrer symmetrischen Anordnung konnten alle Hydroxyfunktionen des Schleimsäurediethylesters mit einer zweizähligen Isopropyliden-Schutzgruppe durch Umsetzung mit Aceton derivatisiert werden (Abb. 3.9a). Auch die Besetzung aller Hydroxyfunktionen mit Acetylschutzgruppen gelang, nicht aber die Veretherung. Der isopropylidenmodifizierte Diester schmolz bei 78 °C ohne Zersetzung, womit er unter den Zuckerestern eine Ausnahme bildete.

Eine Funktionalisierung nur zweier Hydroxyfunktionen gelang kontrolliert mit dem Glucarodilacton. Dieses konnte mit Acetylschutzgruppen verestert oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden (Abb. 3.9b).

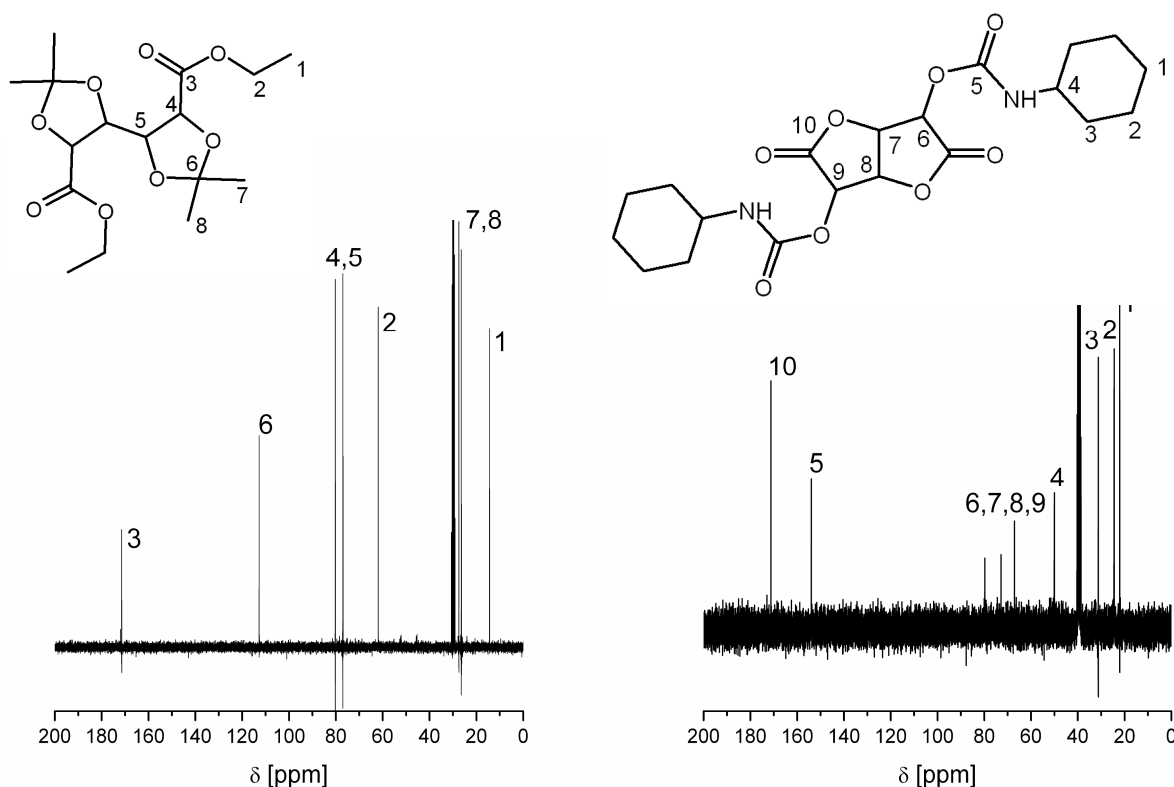


Abb. 3.9. ^{13}C -NMR-Spektrum: (a) isopropylidengeschützter Schleimester, (b) urethangeschütztes Glucarodilacton

3.4 Arsäureester und -lactone in Lösung

Die Aminolysen der Ester und Lactone in Kap. 4 werden in Alkoholen und polar aprotischen Medien durchgeführt. Daher wurde zunächst ihre Stabilität in diesen Lösungsmitteln untersucht. Relevant sind die Umesterung und die Lactonisierung (Abb. 3.10) Exemplarisch wurden der Schleimsäurediethylester und das Glucarodilacton untersucht.

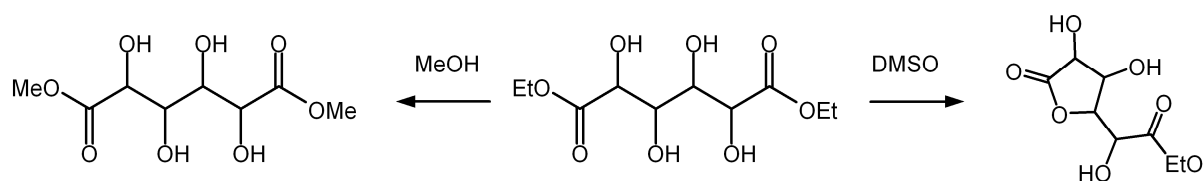


Abb. 3.10. Umesterung und Lactonisierung des Schleimsäurediethylesters

3.4.1 Alkoholyse

Die Alkoholyse wurde in Methanol untersucht, dem Lösemittel der meisten späteren Aminolysen. Die Reaktionen wurden in einem NMR-Röhrchen in deuteriertem Methanol sowohl im Neutralen als auch unter Zugabe von einem Äquivalent Base oder Säure im NMR-Spektrometer durchgeführt und in-situ mit ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Der Schleimsäurediethylester wurde in Methanol in der Konzentration $c = 0.12 \text{ mol/L}$ bei 30°C unter Zugabe von Triethylamin zum Dimethylester umgeestert. Die Serie der ^1H -NMR-Spektren in Abb. 3.11 zeigt den Reaktionsablauf. Aus den Signalen der Methylenprotonen des Ethylesters und des Ethanol ergibt sich die Umsatzkurve in Abb. 3.12. Die Halbwertszeit dieser basischen Alkoholyse beträgt lediglich 7 min. Im Neutralen war der Schleimsäurediethylester in Methanol dagegen stabil.

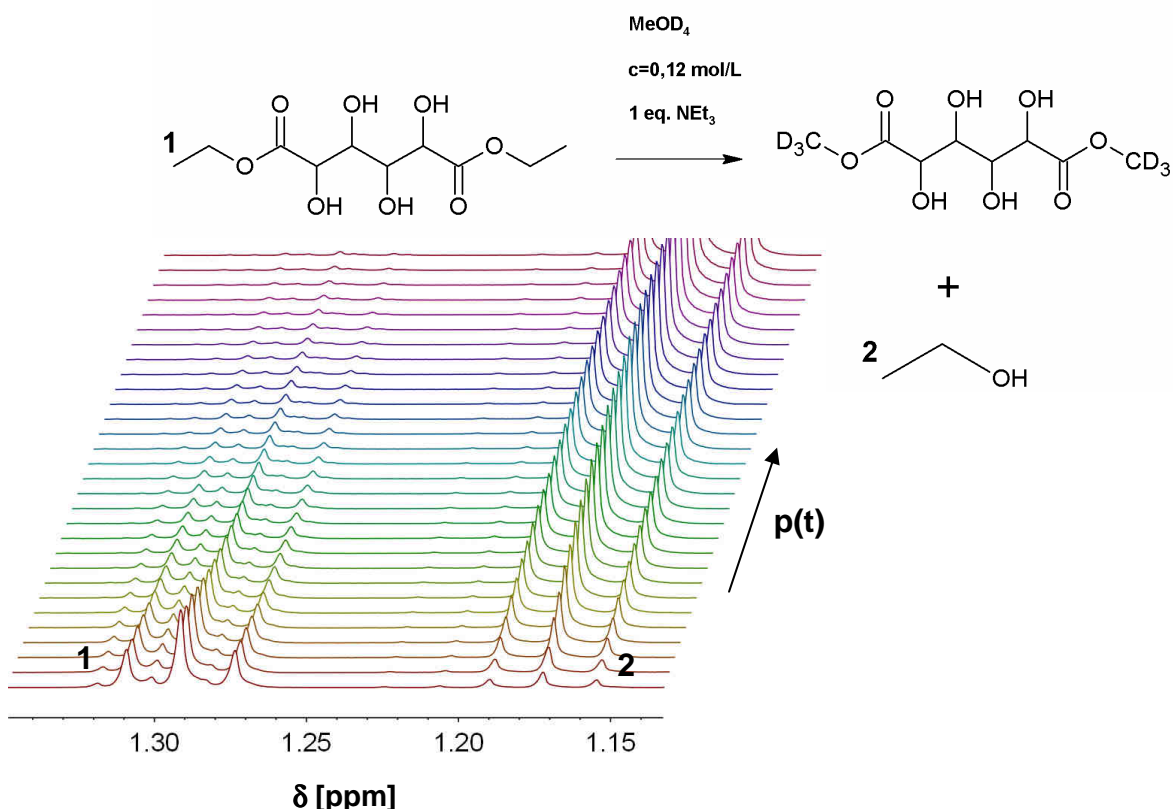
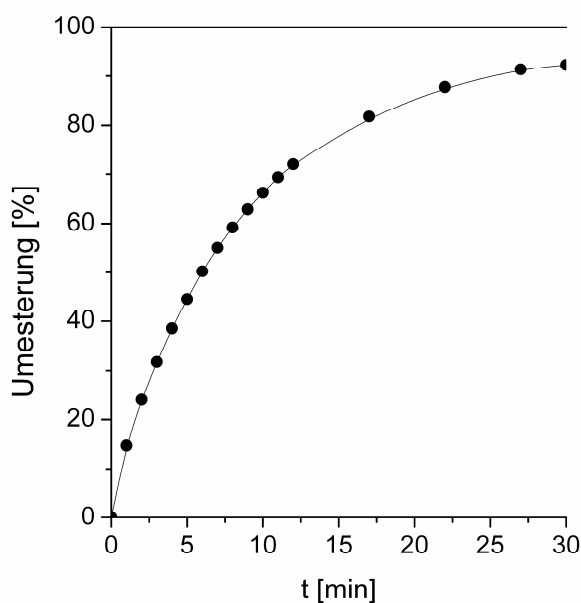


Abb. 3.11. Umesterung des Schleimsäurediethylesters in Methanol, zeitabhängige ^1H -NMR-Spektren, Ausschnitt der Methylsignale (1) und (2)

Abb. 3.12.
Umsatzkurve der
Umesterung des
Schleimsäurediethylesters
in Methanol



Die Umesterung des Glucarodilactons wurde ebenfalls durch Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren in Methanol bei 30 °C und der Konzentration 0.4 mol/L sowohl im Neutralen als auch mit einem Äquivalent Säurekatalysator verfolgt. Bei dieser Reaktion entstanden neben dem Dimethylester auch die beiden Monolactonester (Abb. 3.13).

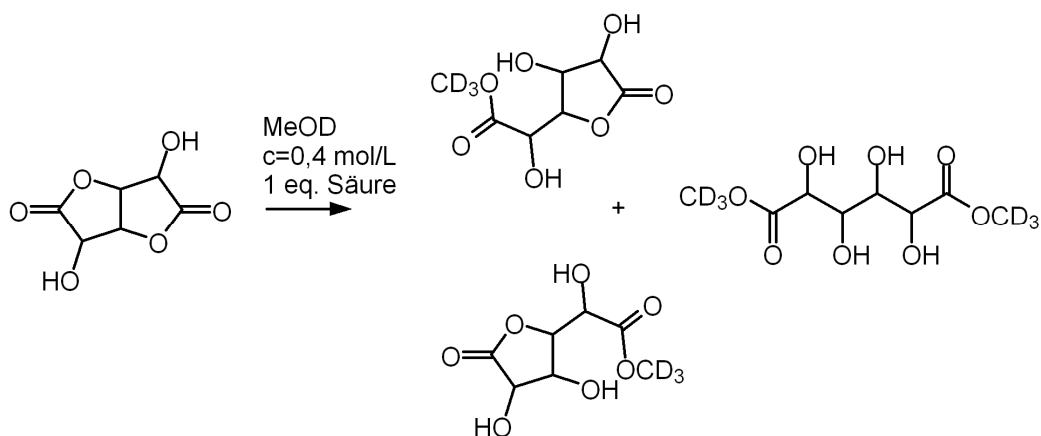
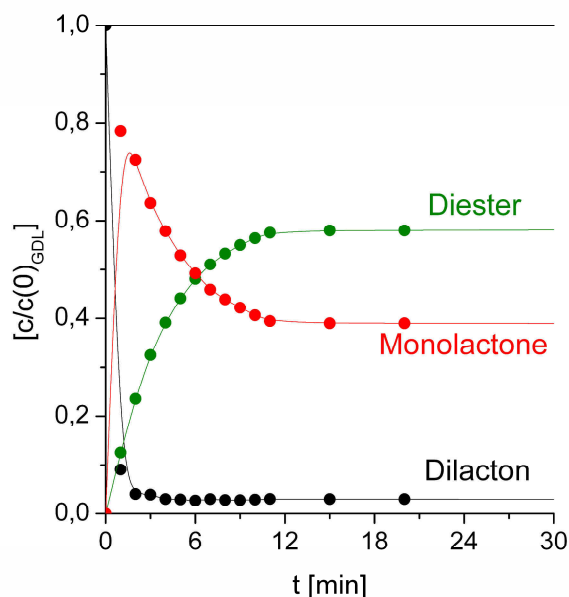


Abb. 3.13. Umesterung des Glucarodilactons in Methanol

Das Glucarodilacton war schon nach 2 min ganz verbraucht und es stellte sich innerhalb von 10 min das in den Umsatzkurven in Abb. 3.14 erkennbare Gleichgewicht zwischen den beiden Monolactonen und dem Diester ein. Im Neutralen war das Dilacton stabil.

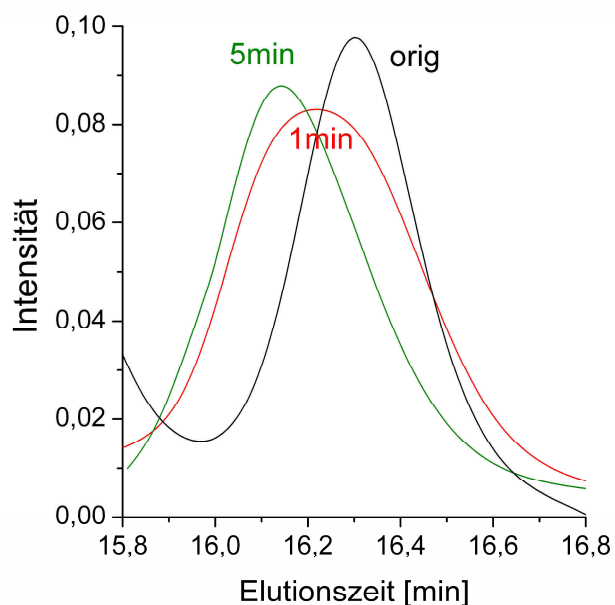
Abb. 3.14.
Umesterung des
Glucarodilactons mit einem
Äquivalent Säure in Methanol



3.4.2 Lactonisierung

Das Verhalten des Schleimsäurediethylesters wurde auch in dem aprotisch-polaren DMSO, dem besten Lösemittel für die Zuckersäurederivate, untersucht. Die Reaktion wurde stöchiometrisch mit Amin bei 60 °C bei der Konzentration $c = 0.12 \text{ mol/L}$ durchgeführt und mit einem Verfahren der Hochdruck-GPC verfolgt. Der Diester reagierte in nur 5 min zum Lactonester ab, wie die Elugramme in Abb. 3.15 beweisen. Um die Peaks zuzuordnen, wurden der Ester und das Esterlacton auch separat chromatographiert. Im Neutralen war der Diester in DMSO stabil.

Abb. 3.15.
Elugramme der Lactonisierung
des Diesters (orig) zum
Lactonester in DMSO mit
einem Äquivalent Base



4 Aminolyse des Referenzsystems

Die wichtigste Reaktion der Arsäureester und -lactone ist die schnelle Aminolyse. Ihre Kinetik wird in diesem Kapitel an einem Referenzsystem Schleimsäurediester-Monoamin in Methanol und DMSO vorgestellt. In Kap. 5 werden Aminolysen mit anderen Hydroxysäureestern und Aminen beschrieben.

4.1 Kinetik in Methanol

Die beiden Stufen der Aminolyse zum Mono- und Diamid sind in Abb. 4.1 mit ihren Rückreaktionen für den Schleimsäuredimethylester und Ethanolamin dargestellt. Vier Funktionen greifen ins Geschehen ein, die Ester- (E), Amino- (N) und Amidfunktion (A) sowie die Hydroxyfunktion (O) des Methanols. Das System besteht aus fünf Komponenten, dem Diester (EE), Amidester (EA) und Diamid (AA) sowie dem Amin (N) und Methanol (O).

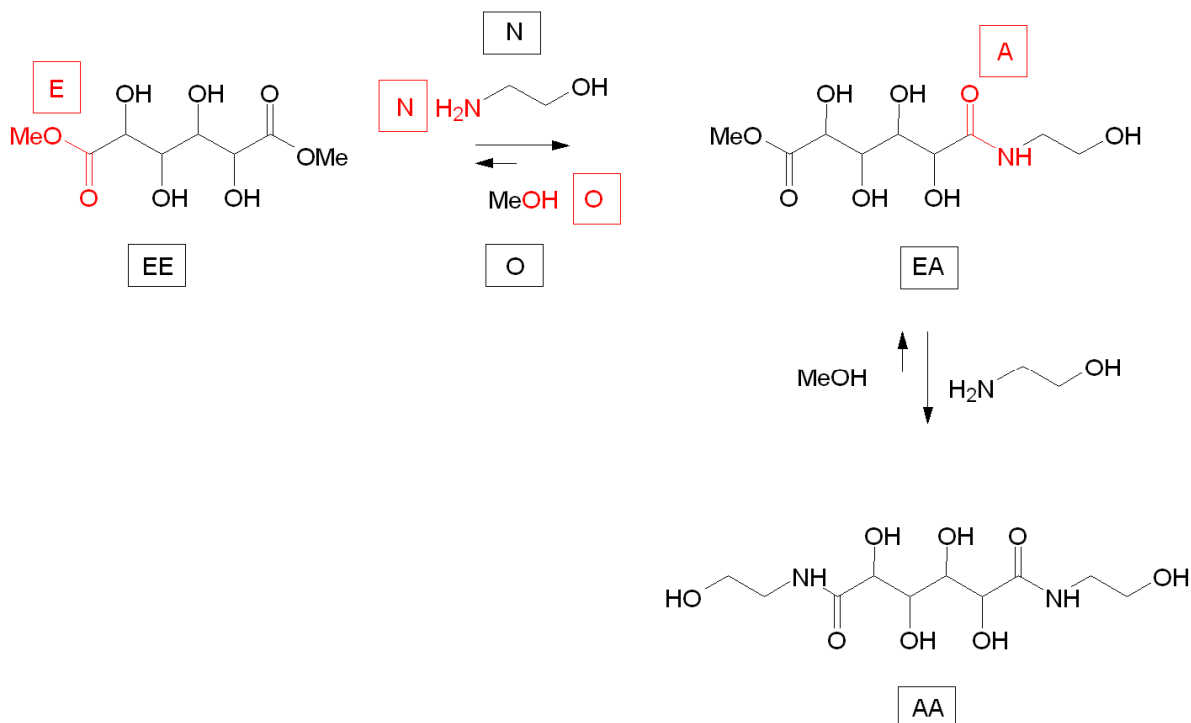


Abb. 4.1. Stufen der Aminolyse mit Angabe der Funktionen und Komponenten

4.1.1 Umsatz und Gleichgewicht

Eine stöchiometrische Lösung wurde in Methanol angesetzt mit einer Konzentration der Ester- und Aminofunktionen von

$$c(t=0) = c_E(t=0) = c_N(t=0) = 0.12 \text{ mol} / L \quad (4.1)$$

entsprechend 3 Gew.-%. Der hohe Überschuss an Methanol aktivierte die Rückreaktion in Abb. 4.1:

$$Q = c_O(t=0) / c(t=0) = 200 \quad (4.2)$$

Mit den relativen Konzentrationen der Funktionen

$$C_i(t) = c_i(t) / c(t=0) \quad i = E, N, A, O \quad (4.3)$$

ergeben sich die Erhaltungssätze

$$C_E(t) = C_N(t) = 1 - C_A(t) = Q - C_O(t) = 1 - p(t) \quad (4.4)$$

wobei der Reaktionsumsatz p der Amidkonzentration entspricht:

$$p = C_A \quad (4.5)$$

Seine kinetische Differenzialgleichung zweiter Ordnung lautet

$$\begin{aligned} dp/dt &= c(t=0)(k_1 C_E C_N - k_{-1} C_A C_O) \\ &= k_1 c(t=0) [(1-p)^2 - \frac{p(Q-1+p)}{K}] \end{aligned} \quad (4.6)$$
$$K = k_1 / k_{-1} = \frac{p_{eq}(Q-1+p_{eq})}{(1-p_{eq})^2} \cong \frac{Q}{(1-p_{eq})^2}$$

mit den Ratenkonstanten k_1 und k_{-1} für die Hin- und Rückreaktion und der Gleichgewichtskonstante K und dem Endumsatz p_{eq} .

Als anschaulicher Parameter eignet sich die Halbwertszeit

$$t_{1/2} = t(p_{eq}/2) = \frac{1}{c(t=0)k_1} \quad (4.7)$$

Am besten wird der Umsatz $p(t)$ direkt numerisch aus dem Differential in Gl. 4.6 berechnet, da das analytische Integral außerordentlich kompliziert ist. Wenn die Rückreaktion geringfügig ist, ergibt sich dagegen aus Gl. 4.6 die einfache Gleichung

$$\frac{dp}{dt} = \frac{(1-p)^2}{t_{1/2}} \rightarrow p(t) = \frac{t/t_{1/2}}{1 + t/t_{1/2}} \quad (4.8)$$

4.1.2 Verfahren

Weil sich bei Vorversuchen herausstellte, dass sich der in Abb. 4.1 formulierte Schleimsäuredimethylester bei der Standardkonzentration $c(t=0)$ (Gl. 4.1) in Methanol nicht ganz auflöste, wurde statt seiner fortan der besser lösliche Diethylester eingesetzt. Der Austausch des Diesters spielte, da sich der Diethylester im Methanol sofort in den Dimethylester umwandelte (Abb. 3.12), für die Kinetik der Aminolyse keine Rolle. Durchgeführt wurde somit die Standardaminolyse in Abb. 4.2, stets isotherm bei 30-60 °C.

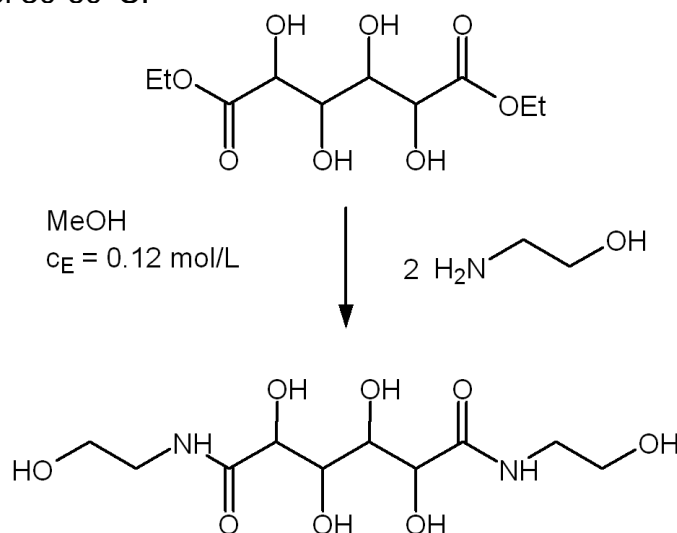


Abb. 4.2. Aminolyse des Schleimsäurediethylesters mit Ethanolamin

Der Ansatz war homogen, schnell fiel aber das Schleimsäurediethanolamid aus, dessen ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 4.3 zu sehen ist.

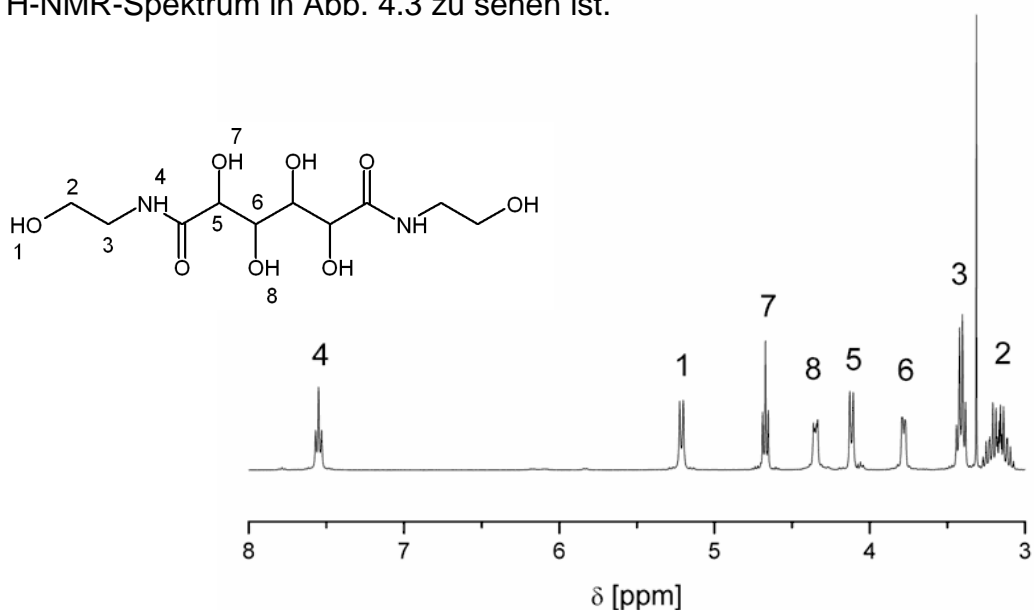


Abb. 4.3. ^1H -NMR-Spektrum des Diethylolschleimamids

4.1.3 Analytik

Die Aminolyse wurde zeitlich verfolgt. Meistens wurde der Umsatz durch Titration der Aminofunktionen N ermittelt, die nach Zusatz von Salzsäure mit Natronlauge rücktitriert wurden. Die Salzsäure bewirkte den sofortigen Abbruch der Aminolyse, so dass die Reaktionszeit jeder Probe immer genau feststand. Exemplarische Titrationskurven zeigt Abb. 4.5.

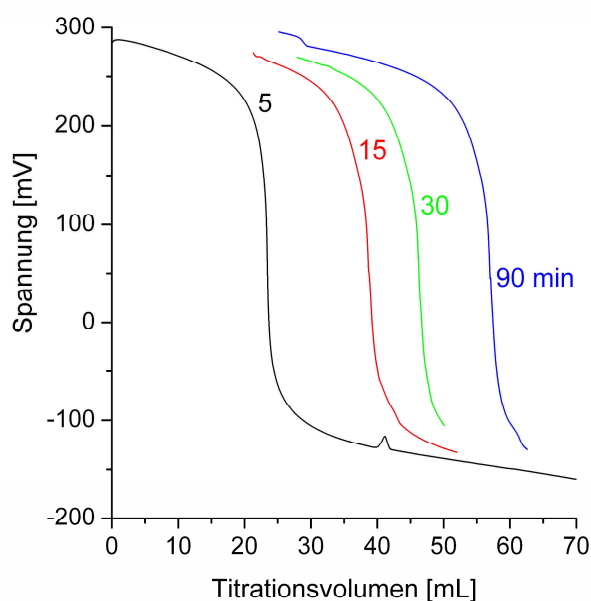


Abb. 4.5.
Titrationskurven
nach verschiedenen
Reaktionszeiten der Referenz-
aminolyse nach Abb. 4.2
bei 60°C

Alternativ kamen spektroskopische Methoden in Betracht, die jedoch aufwändiger sind. Im IR-Spektrum bilden sich die Ester- und Amidfunktionen ab. Allerdings bedarf die Vermessung der Peaks einer Kalibrierung und die Proben müssen gefällt werden (Abb. 4.6). Im ^1H -NMR-Spektrum trennen sich die Signale des Amins und Amids (Abb. 4.7).

Abb. 4.6.
IR-Spektren des Diesters
und des Amidprodukts

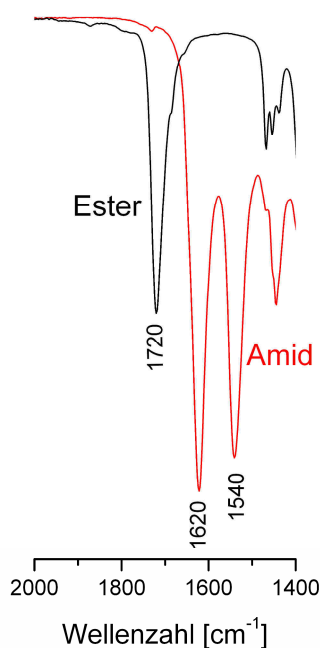
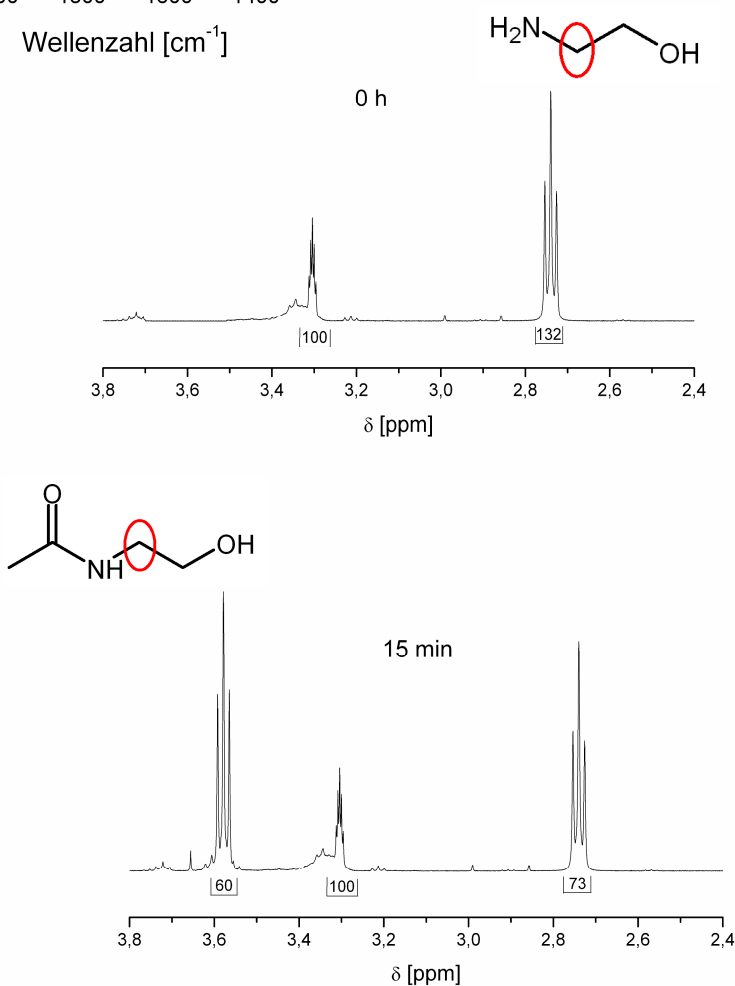


Abb. 4.7.
Umsatzbestimmung mit
 ^1H -NMR-Spektren
anhand der Methylenprotonen
des Amins und Amids

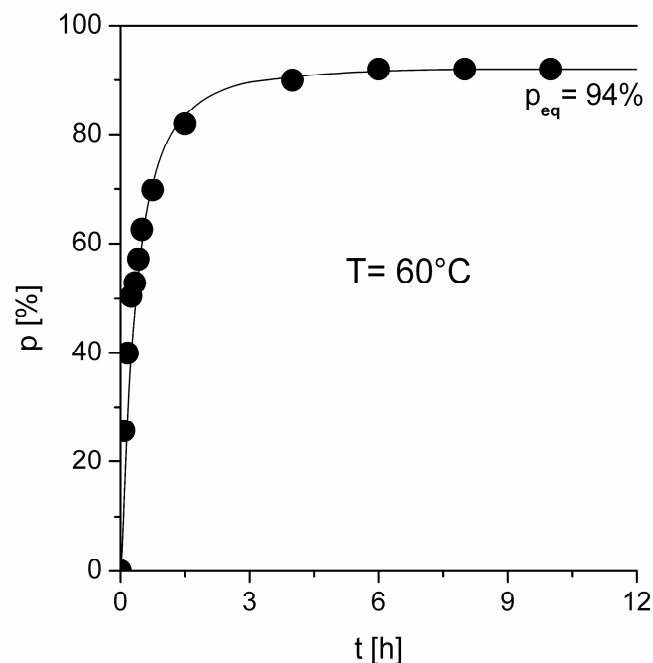


Die Umsatzkurve der Aminolyse nach Abb. 4.1 bei 60 °C wird in Abb. 4.8 gezeigt. Die Reaktion ist schnell und läuft bis zu fast vollständigem Umsatz. Die Kurve wurde numerisch mit Gl. 4.6 berechnet. Sie beschreibt die Messpunkte gut. Folgende Parameter ergaben sich:

$$k_1 = 0.01 \text{ L/mol s}, \quad p_{eq} = 94\%, \quad K = 5.5 \times 10^4, \quad t_{1/2} = 14 \text{ min} \quad (4.9)$$

Die Ratenkonstante k_1 bestätigt eine frühere Analyse aus der Literatur^[32]. Sie und die Halbwertszeit $t_{1/2}$ zeigen eine schnelle Aminolyse an.

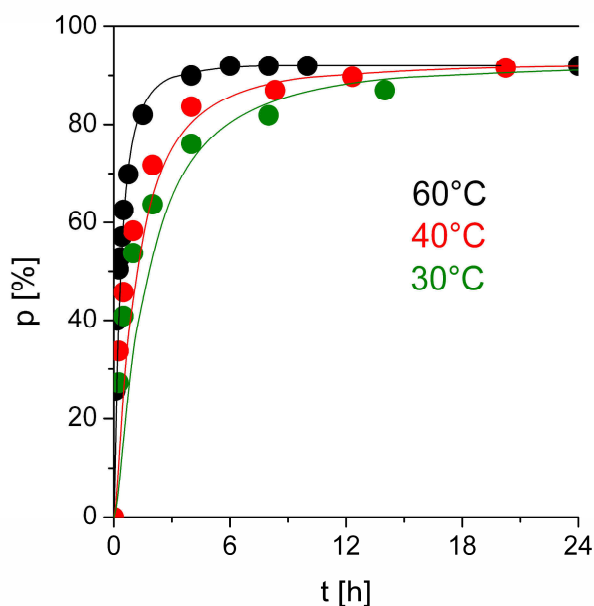
Abb. 4.8.
Umsatz der
Referenzaminolyse,
Kurve nach Gl. 4.6



Die Aminolyse wurde bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (Abb. 4.9). Alle laufen zu einem Gleichgewichtsumsatz von $p_{eq} \cong 94\%$. Die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ sind in Abb. 4.10 eingetragen. Die Arrheniusgleichung lautet:

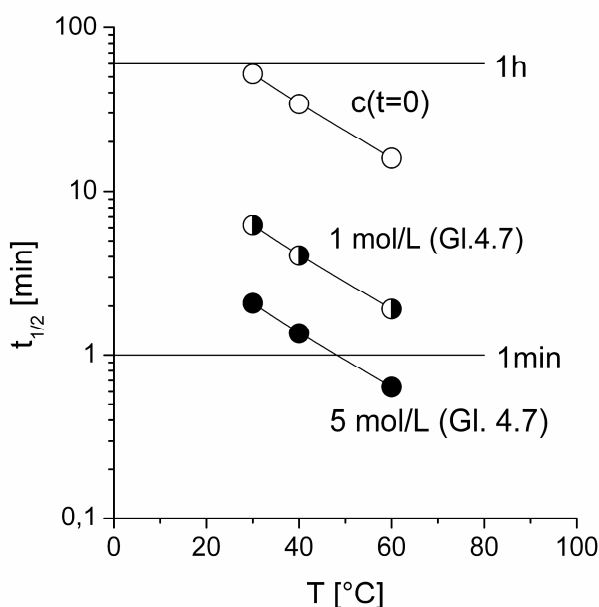
$$k = A * \exp^{-E_A/RT} \quad E_A = 41 \text{ kJ/mol} \quad (4.10)$$

Abb. 4.9.
Aminolyse des
Schleimsäuredimethylesters:
Einfluss der Temperatur



Die Aminolyse ist auch bei Raumtemperatur mit $t_{1/2} \cong 1\text{h}$ immer noch schnell. In Abb. 4.10 wurden auch berechnete Werte für höhere Konzentrationen eingetragen, für die Anfangskonzentrationen 1 mol/L und 5 mol/L (Gl. 4.7). Diese Werte zeigen, dass die Aminolyse im Konzentrierten extrem schnell wird. Die Halbwertszeiten sinken auf 1 min. Leider konnte dies nicht verifiziert werden, weil die Ester-Amin-Gemische wegen unzulänglicher Löslichkeit beim Aufkonzentrieren zweiphasig wurden. Effekte beim Aufkonzentrieren besser löslicher Systeme werden aber in Kap. 5 und Kap. 7 eine große Rolle spielen.

Abb. 4.10.
Halbwertszeiten des
Schleimsäurediethylesters
in unterschiedlichen
Konzentrationen



Die Kurven in Abb. 4.9 sind die Quintessenz dieses Kapitels zur Referenzaminolyse. Im Kap. 5 wird die Ester- und die Aminokomponente variiert.

4.2 Referenzsystem in DMSO

Die bisherigen Reaktionen wurden in Methanol durchgeführt, womit zwei Nachteile verbunden waren. Erstens fördert Methanol die Rückreaktion. Zweitens war keine chromatographische Analyse der Kinetik möglich, so dass die Komponenten des Systems nicht aufgetrennt werden konnten. In DMSO gelang dies dann aber doch mit einem Verfahren der Hochdruck-GPC. Eingesetzt wurden der Dimethylester und Ethanolamin, die sich beide mühelos im DMSO lösten. Anders als im Methanol war sogar das entstehende Diamid löslich, so dass das Gemisch immer homogen blieb, auch bei recht hohen Konzentrationen. Um die kinetische Analyse aber mit der in Methanol vergleichen zu können, wurde die niedrige Anfangskonzentration von $c(t=0) = 0.12 \text{ mol/L}$ des Diesters beibehalten.

Die im folgenden präsentierten GPC-Kurven werden den in Abb. 4.11 formulierten Ablauf beweisen und bestätigen eine frühere NMR-Messung^[61].

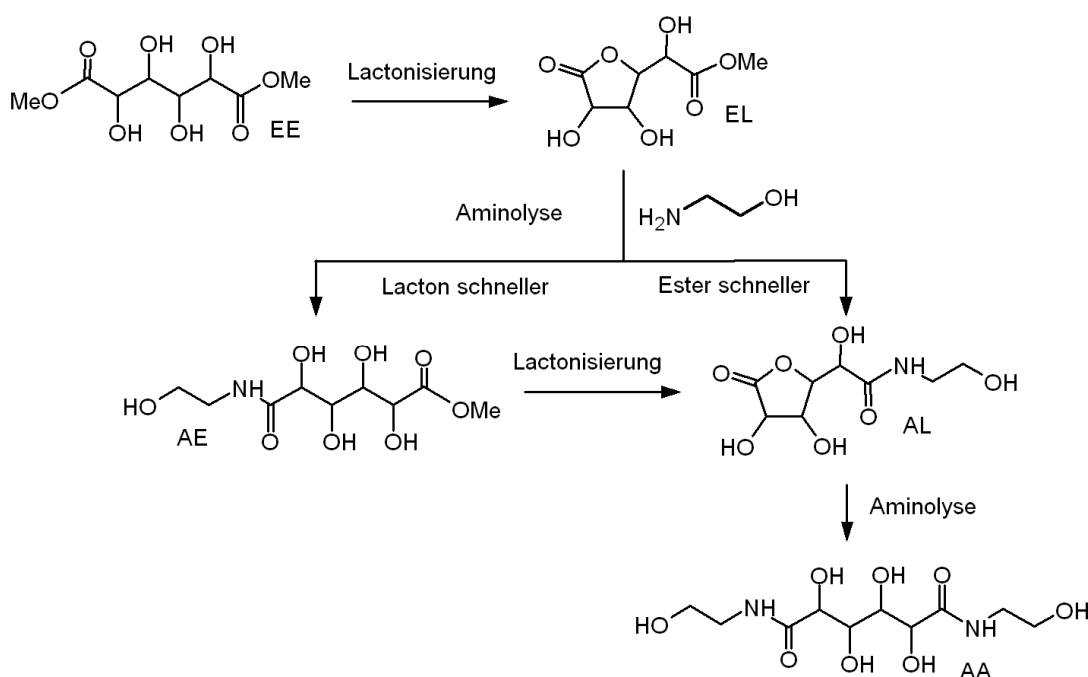


Abb. 4.11. Aminolyse in DMSO

Der Aminolyse des Diesters ist eine schnelle Lactonisierung vorgeschaltet (Kap. 3.4.2). Der Lactonester **EL** ist somit das eigentliche Edukt der Reaktion. Daraus ergeben sich zwei Reaktionspfade zum Diamid **AA**, entweder über das Esteramid **AE** oder über das Lactonamid **AL**. Die beiden konnten aber nicht unterschieden werden.

Zur Beschreibung des zeitlichen Gangs der Komponenten ist der Satz der Differenzialgleichungen für alle Komponenten vonnöten. Mit der Annahme gleicher Reaktivität von AE und AL ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 -\frac{dC_{EE}}{dt} &= kc(t=0)\left(2C_{EE}C_N - \frac{C_{AE+AL}C_O}{K}\right) \\
 -\frac{dC_N}{dt} &= \frac{dC_O}{dt} = -\frac{dC_{EE}}{dt} + \frac{dC_{AA}}{dt} \\
 \frac{dC_{AE}}{dt} &= -\frac{dC_{EE}}{dt} - \frac{dC_{AA}}{dt} \\
 \frac{dC_{AA}}{dt} &= kc(t=0)\left(C_{AE+AL}C_N - 2\frac{C_{AA}C_O}{K}\right)
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Die GPC-Kurven in Abb. 4.12a für die Reaktion bei 60 °C dokumentieren den Übergang zu den Amiden. Die Monoamide AE und AL ließen sich leider nicht voneinander trennen. Sie hoben sich aber vom Diamid ab, wenn auch mit Überlappung. In Abb. 4.12b wird die Separation der Komponenten EL, AE-AL und AA verdeutlicht.

In Abb. 4.13a wird der Gang der Peakflächen mit der Zeit gezeigt. Das Esterlacton EL verschwindet, die Monoamide AE-AL durchlaufen ein Maximum und dann kommt das Diamid AA auf. Die Flächen wurden normiert, woraus das Diagramm der Konzentrationen in Abb. 4.13b resultierte. Die Kurven wurden mit GL. 4.11 angepasst.

Aus diesen Kurven kann mit den Erhaltungssätzen

$$p = C_A = 2C_{EE} + C_{AE+AL} = C_{AE+AL} + 2C_{AA} \tag{4.12}$$

der Umsatz p berechnet werden, der ebenfalls in Abb. 4.13b eingezeichnet ist.

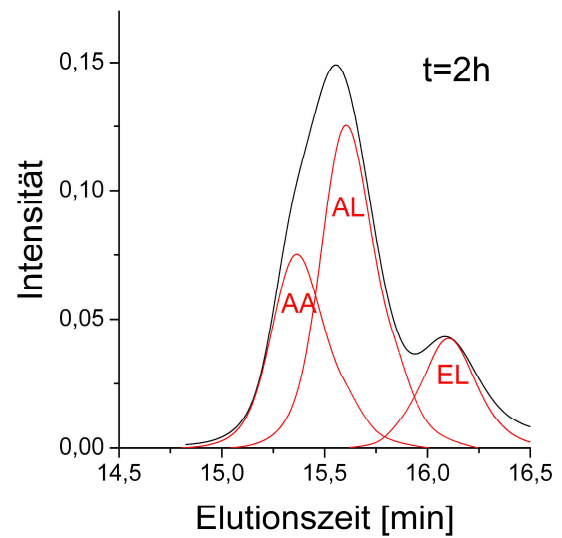
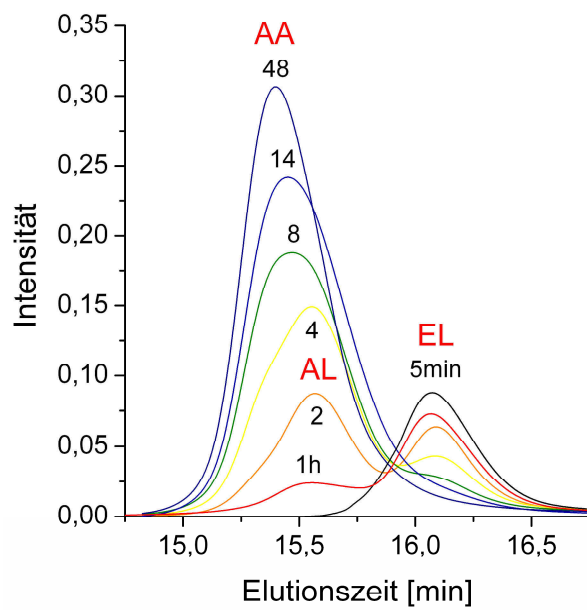


Abb. 4.12. Aminolyse des Lactonesters: (a) Übergang zu den Amiden, (b) Komponentenseparation

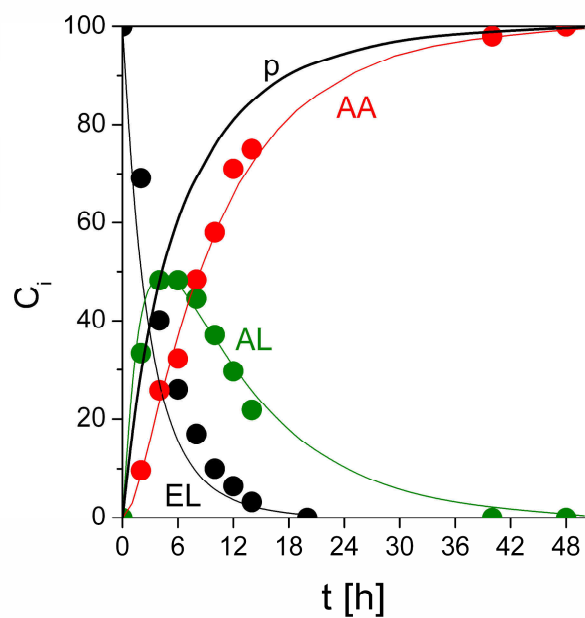
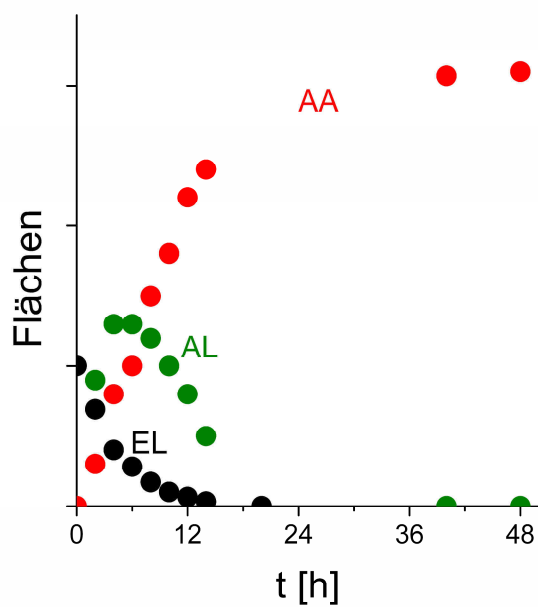


Abb. 4.13. Aminolyse in DMSO: (a) GPC-Peakflächen, (b) Konzentrationsverlauf (Kurven nach Gl. 4.11)

4.3 Vergleich der Lösemittel

Die Umsatzkurven zum Diamid in Methanol und DMSO werden in Abb. 4.16 miteinander verglichen. Die Reaktion erreicht in DMSO vollständigen Endumsatz, weil DMSO anders als Methanol nicht die Rückreaktion fördert. Die Reaktion ist zudem langsamer als in Methanol. Dies ist vermutlich der geringeren Solvatisierung der Übergangszustände zuzuschreiben. Eine exakte Interpretation ist aber nicht möglich.

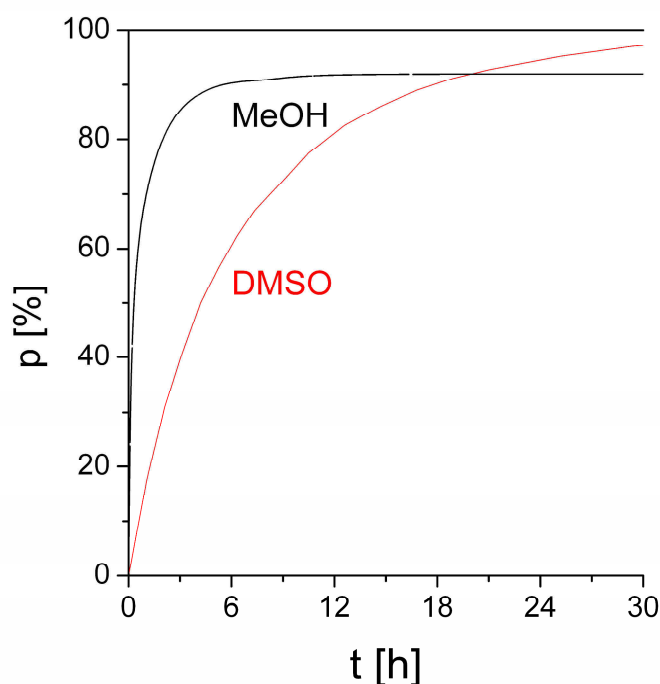


Abb. 4.16. Umsatzkurven der Aminolyse in Methanol und DMSO

5 Aminolyse anderer Komponenten

Die Aminolyse wurde auch mit anderen Ester- und Aminokomponenten analysiert (Abb. 5.1), und auch der Einfluss der Konzentration wurde spezifiziert.

5.1 Esterkomponenten

Schon die Daten von Ogata in Abb. 2.12 zeigten, dass der Schleimsäurediethylester mit seinen vier Hydroxyfunktionen schnell aminolysiert wird, der Weinsäurediethylester mit seinen zwei Hydroxyfunktionen dagegen langsam. Der Unterschied wurde von Ogata auf intra- und intermolekulare Wechselwirkungen der β -ständigen Hydroxyfunktion zurückgeführt (Abb. 2.13)^[34]. Um dies genauer zu erforschen, wurden verschiedene Zuckersäureester und kürzere Hydroxysäureester analysiert.

Alle Reaktionen wurden bei 60 °C in Methanol mit der Standardkonzentration $c(t=0)=0.12$ mol/L (Gl. 4.1) mit Ethanolamin durchgeführt. Die Umsatzkurven wurden durch Titration bestimmt.

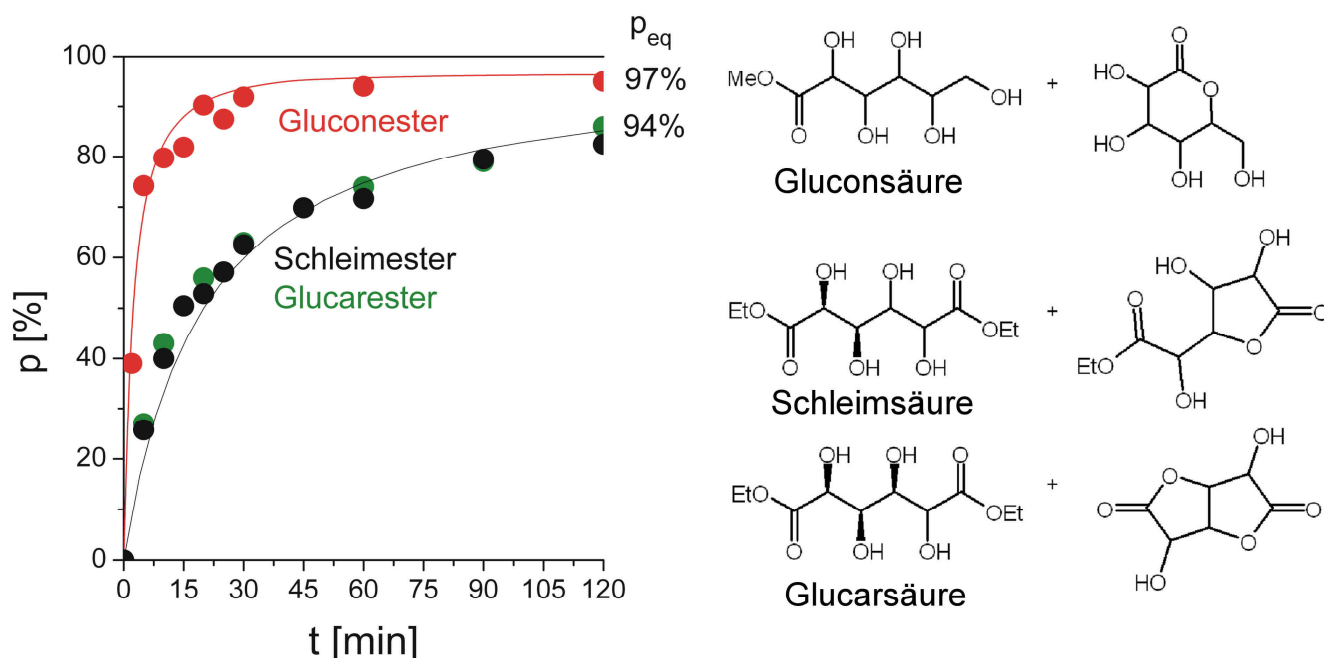


Abb. 5.1. Umsatzkurven der Zuckersäureester: Schleimsäurediethylester, Glucarsäurediethylester und Gluconsäuremethylester

Wie Abb. 5.1 beweist, werden der Schleimsäureester und der Glucarsäureester gleich schnell aminolysiert. Die Ester und Lactone erwiesen sich als gleich schnell.

Der Gluconsäureester mit seinen fünf Hydroxyfunktionen reagierte aber deutlich schneller. Um den Effekt der Zahl der Hydroxyfunktionen zu untersuchen, wurden auch kürzere Hydroxysäureester vermessen. Aus den vielen Mono- und Diestern mit 0-5 Hydroxyfunktionen in Abb. 5.2 wurden die Umrahmten ausgewählt.

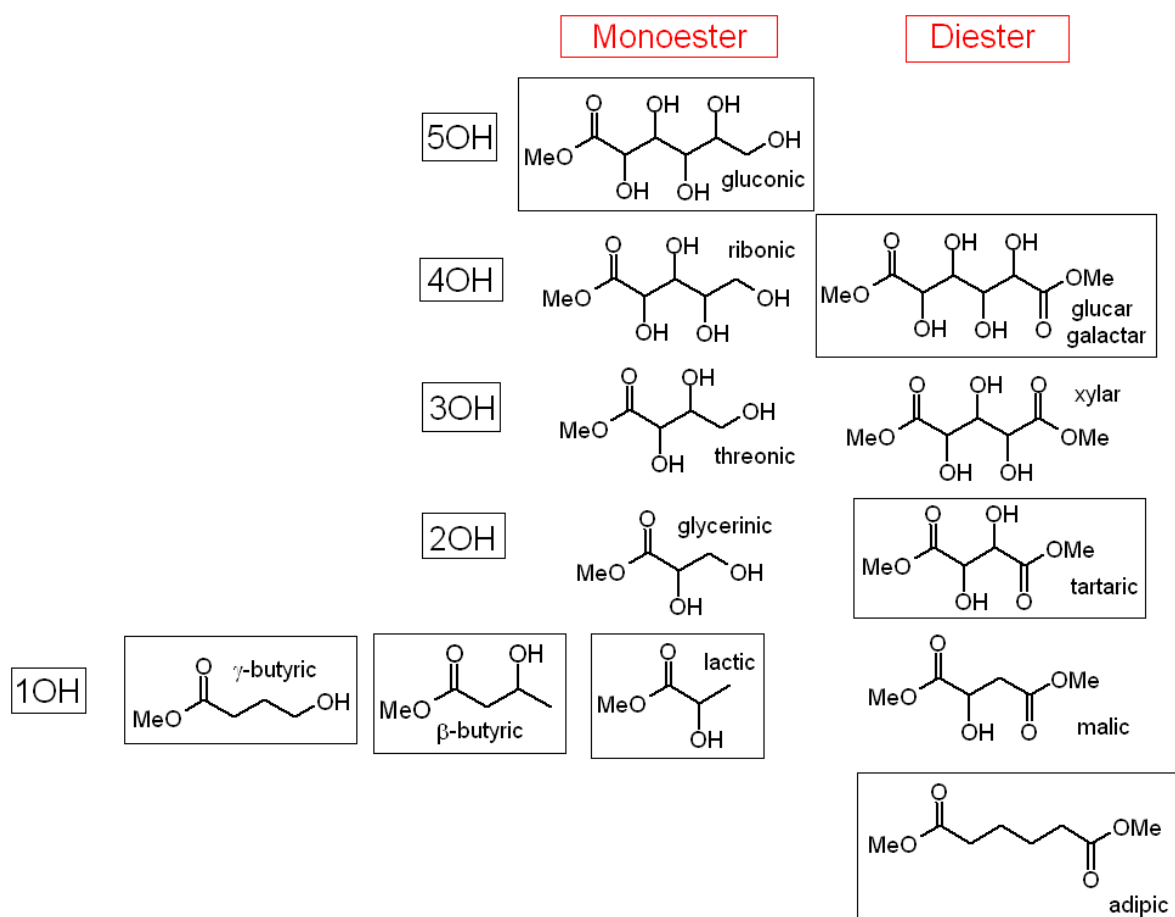


Abb. 5.2. Hydroxysäureester

Wie Abb. 5.3 beweist, wurde die Aminolyse mit der Zahl der Hydroxyfunktionen schneller. Am langsamsten reagierte der Adipinsäurediester (7) ohne Hydroxyfunktion, dessen vollständige Aminolyse Wochen dauerte, am schnellsten das Gluconolacton (1) mit seinen fünf Hydroxyfunktionen, dessen Umsatz schon nach 2 h vollständig war.

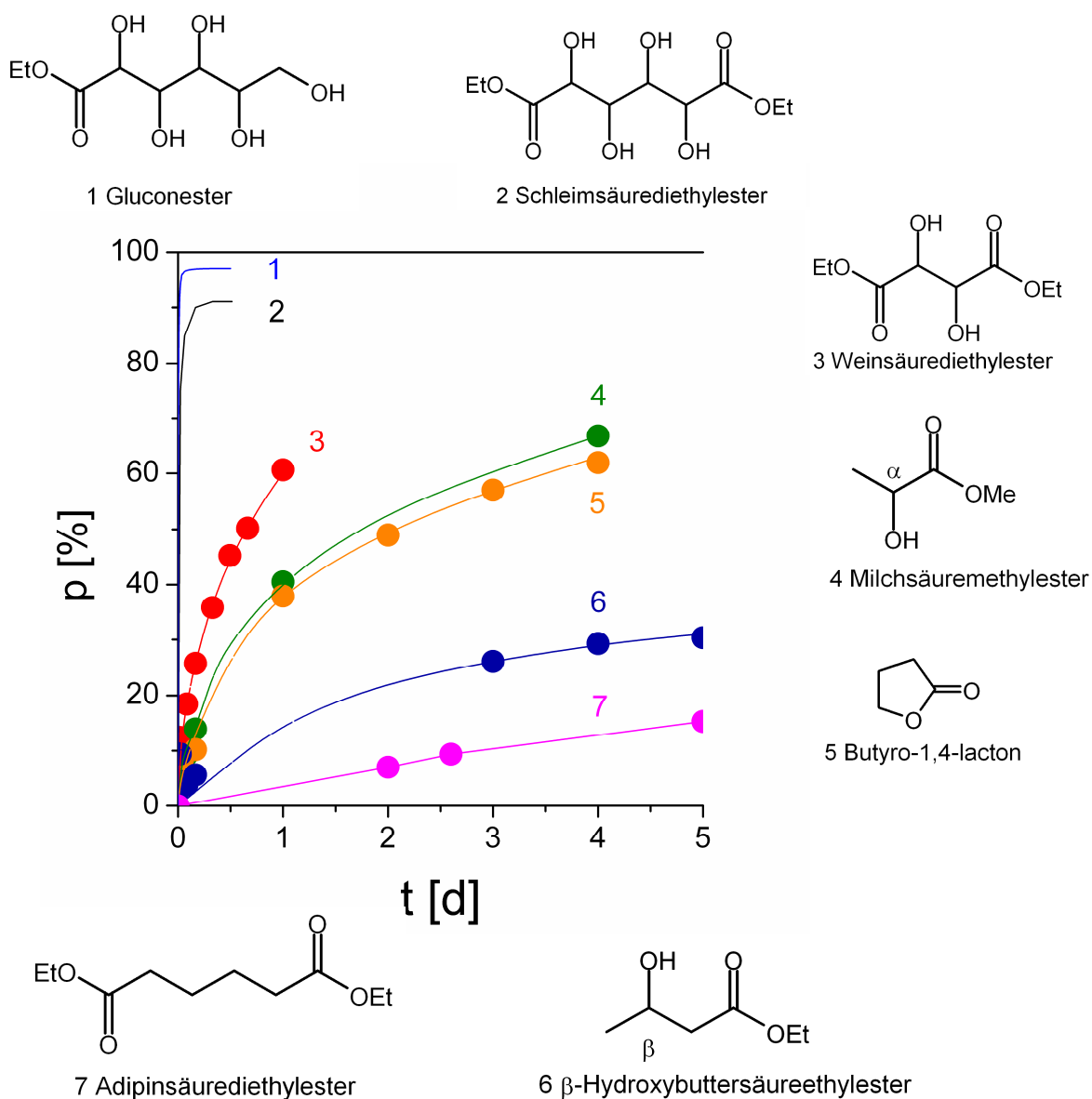


Abb. 5.3. Aminolyse verschiedener Hydroxysäureester

Welche Spanne die Geschwindigkeiten der Aminolyse umfasst, ist an den Halbwertszeiten in Abb. 5.4 zu erkennen. Nicht nur die Zahl, sondern auch die Position der Hydroxyfunktionen nimmt Einfluss. In Abb. 5.3 sind die drei Monohydroxysäureester, die Milchsäure (4), die β -Hydroxybuttersäure (6) und das Butyro-1,4-lacton (5) vertreten. Die Hydroxyfunktion in α -Position aktivierte den Ester mehr als in β -Position. Das Butyro-1,4-lacton (5) war gleich schnell wie der Milchsäureester (4), vermutlich wegen der Ringspannung.

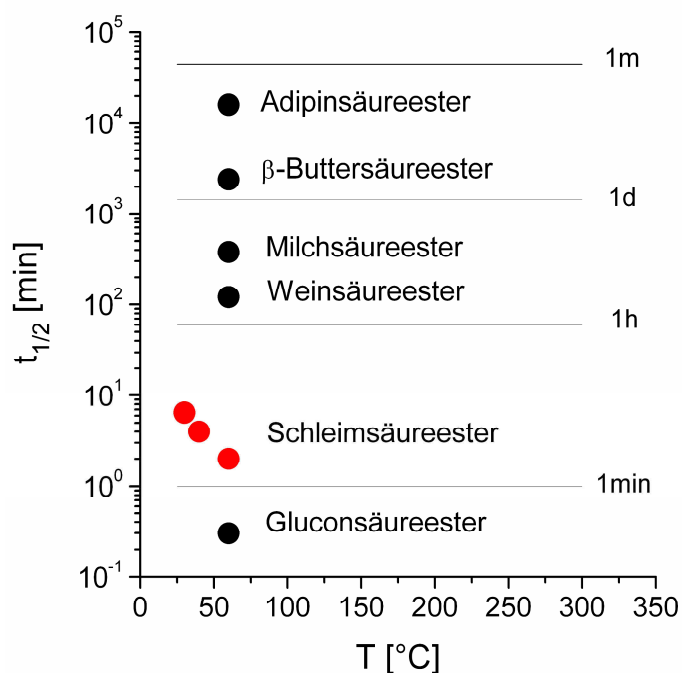


Abb. 5.4. Halbwertszeiten der Aminolyse der Hydroxysäuren aus Abb. 5.3 für eine Konzentration von 1 mol/L

Die Annahme von Ogata in Abb. 2.13, dass vor allem die β -ständige Hydroxyfunktion wichtig ist, konnte somit nicht bestätigt werden. Aber auch alle alternativen Interpretationen auf der Basis einfacher intramolekularer Komplexe schlugen fehl. Daraufhin wurde geprüft, ob intermolekulare Komplexe der Ester eine Rolle spielen könnten. Dazu wurde der Weinsäurediester zusammen mit dem hydroxyreichen Zuckeralkohol Xylitol aminolysiert. Dieser übte aber überhaupt keine Katalysewirkung aus.

Man muss bei den schnellen Reaktionen der Zuckerester einen komplexen intramolekularen Gruppeneffekt der Hydroxyfunktionen annehmen. Zur Zeit laufen dazu ab-initio-Rechnungen.

5.2 Hohe Konzentrationen

Die meisten Kinetiken wurden in dieser Arbeit mit der Standardkonzentration $c(t=0)=0.12 \text{ mol/L}$ (Gl. 4.1) durchgeführt, weil bei dieser alle Edukte löslich waren. Von Interesse war aber auch die Aminolyse bei höheren Konzentrationen bis zu 4 mol/L . Sie wurde mit zwei besonders gut löslichen Estern bei 30°C vermessen, dem Weinester und dem Glucarodilacton (Abb. 5.5).

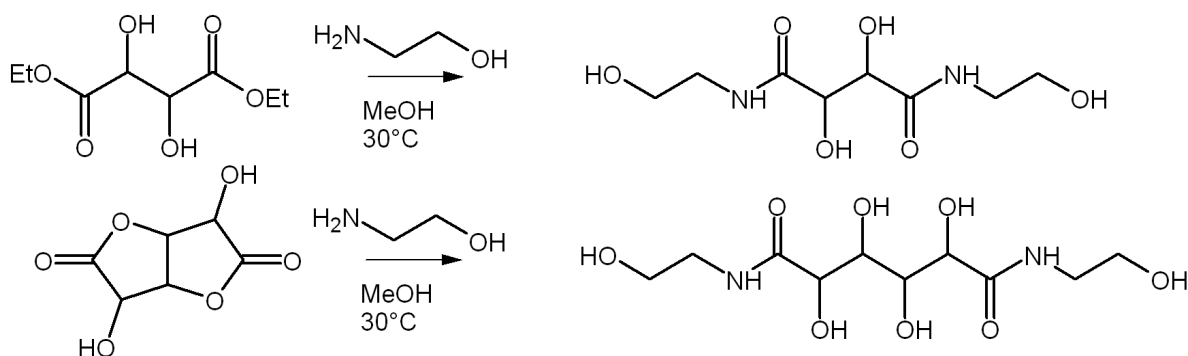


Abb. 5.5. Aminolyse des Weinsäurediethylesters und des Glucarodilactons bei hohen Konzentrationen bis zu 4 mol/L

Die Umsatzkurven für den Weinester sind in Abb. 5.6a zusammengestellt. Die Kurve bei der Standardkonzentration $c^*=c(t=0)=0.12 \text{ mol/L}$ hat eine lange Halbwertszeit von

$$t_{1/2}^* = t_{1/2}(c^*) = 41h \quad (5.1)$$

Bei höheren Konzentrationen verkürzt sie sich dann aber dramatisch. Nach Gl. 4.7 sollte sie invers-linear mit der Konzentration sinken:

$$\frac{t_{1/2}(c)}{t_{1/2}^*} = \frac{c^*}{c} \quad (5.2)$$

Dieses Gesetz wurde aber sogar noch übertroffen. Wie Abb. 5.6b zeigt, sank die Halbwertszeit im Bereich höherer Konzentrationen exponentiell:

$$\frac{t_{1/2}(c)}{t_{1/2}^*} = \left(\frac{c^*}{c} \right)^{1.5} \quad (5.3)$$

Daraus ist auf Autokatalyse zu schließen. Auch die relativ langsame Aminolyse des Weinsäurediesters wird also im Konzentrierten minutenschnell.

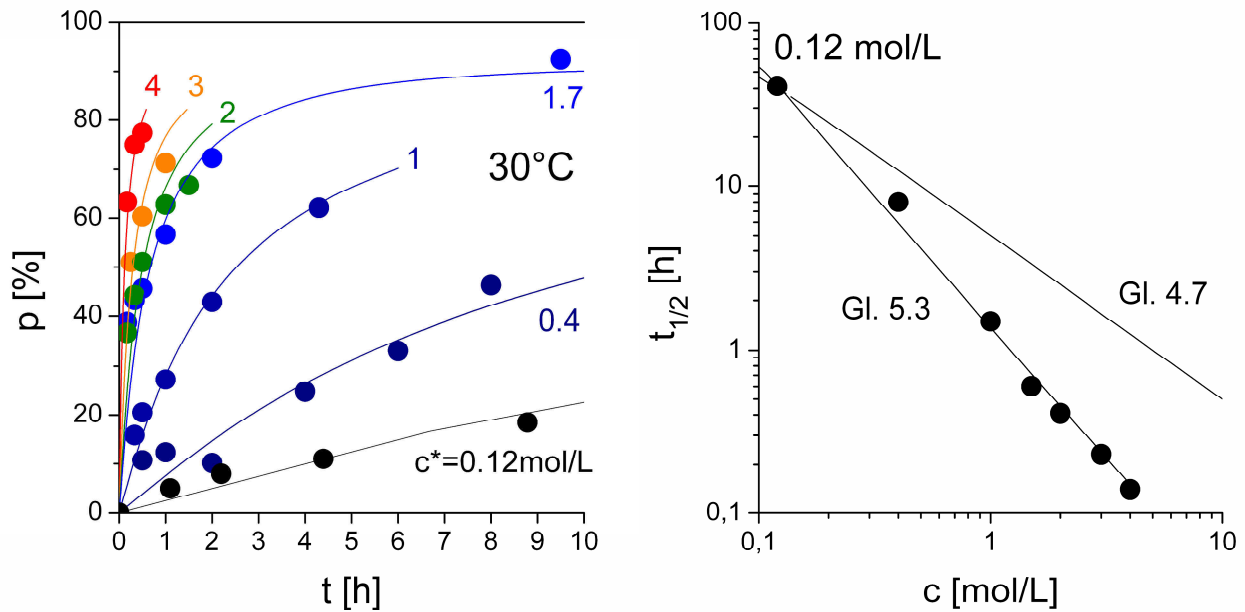


Abb. 5.6. Aminolyse des Diethyltartrats: (a) Umsatzkurven mit unterschiedlicher Anfangskonzentration, (b) Halbwertszeiten

In Abb. 5.7 werden Kurven des Glucarodilactons gezeigt. Weil dieses schon im Verdünnten sehr schnell reagiert, konnten nur wenige konzentrierte Zustände vermessen werden.

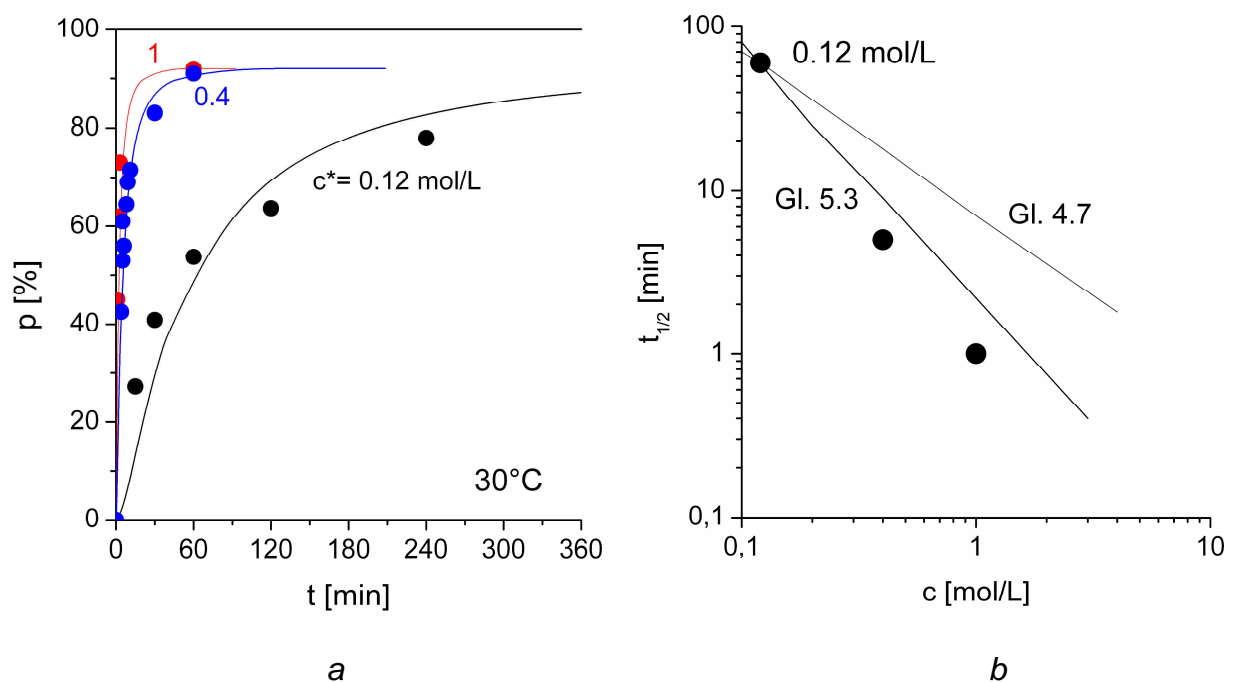


Abb. 5.7. Aminolyse des Glucarodilacton: (a) Umsatzkurven mit unterschiedlicher Anfangskonzentration, (b) Halbwertszeiten

5.3 Geschützte Ester und Lactone

Die Hydroxyfunktionen der Zuckerester wurden auch mit Schutzgruppen besetzt. Diejenigen des Schleimsäurediesters wurde mit Acetonbrücken maskiert (Abb. 3.9a). Wie Abb. 5.8 beweist, wurde dadurch die Aminolyse drastisch verlangsamt. Die Besetzung aller Hydroxyfunktionen mit Acetylenschutzgruppen senkte die Reaktivität im gleichen Maße. Die Hydroxyfunktionen des Glucarodilactons wurden mit Cyclohexylisocyanat maskiert (Abb. 3.9b). Die Verlangsamung fiel geringfügiger aus (Abb. 5.9), weil nur zwei Hydroxyfunktionen geschützt wurden.

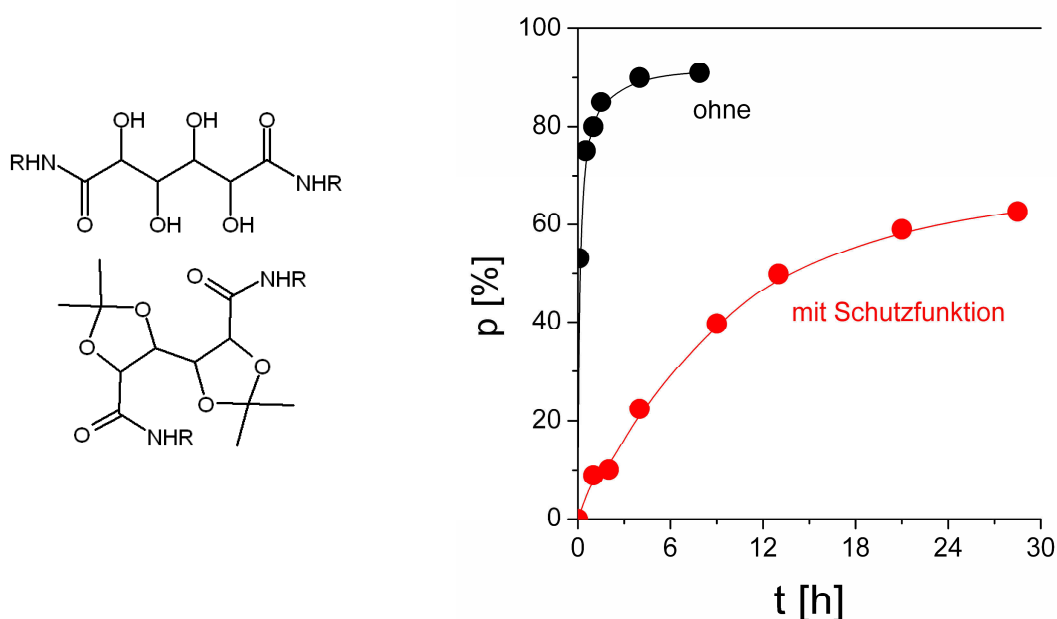


Abb. 5.8. Umsatzkurve des maskierten und des freien Schleimsäurediethylesters

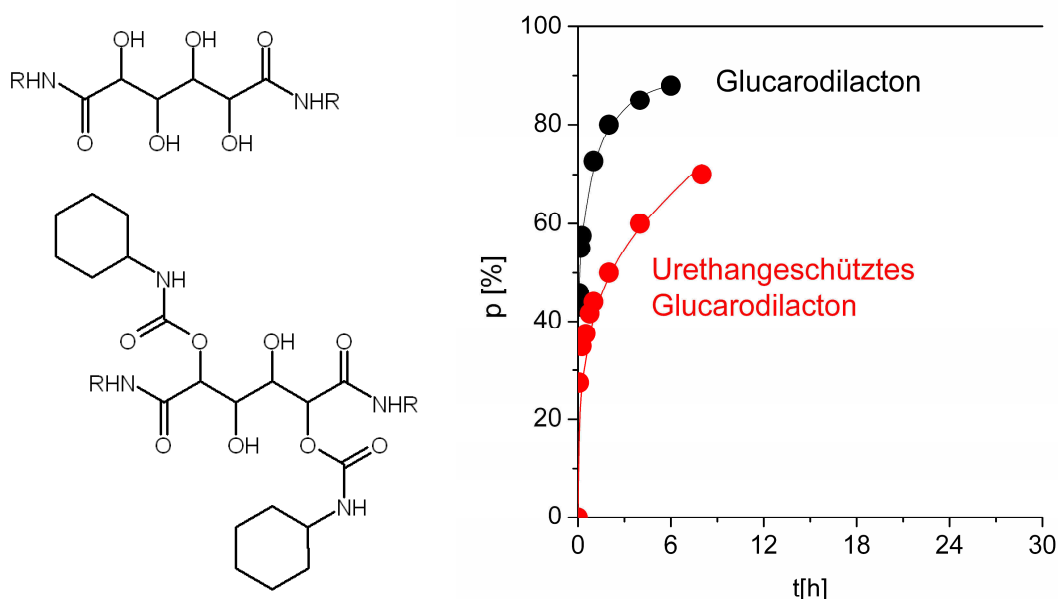


Abb. 5.9. Umsatzkurve des maskierten und des freien Glucarodilactons

5.4.1 Monoamine

Die Reaktionsgeschwindigkeit in der Aminolyse hängt maßgeblich vom Amintyp ab (Abb. 5.12). In Alkoholen reagierten primäre Amine (prim_p) wie das Ethanolamin fast instantan (Abb. 5.1) und fast vollständig mit dem Zuckerester. Die Reaktion der primären Amine an sekundären Kohlenstoffen (prim_s) war schon merklich langsamer, aber auch noch fast vollständig. Ganz anders verhielten sich die sekundären Amine (sec_R). Ihre Aminolyse lief je nach Sterik des Substituenten R in ein Gleichgewicht.

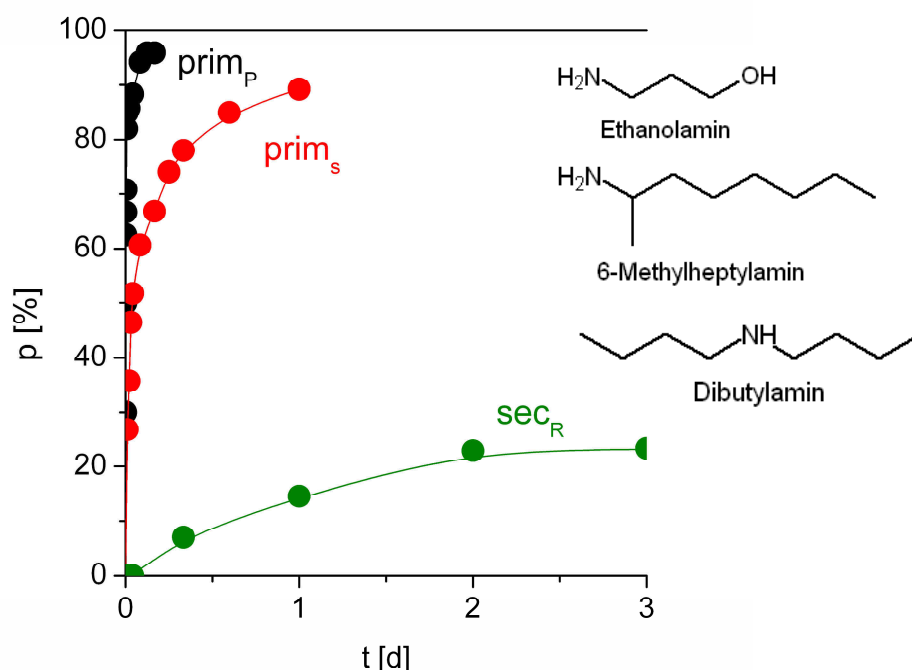


Abb. 5.12. Umsatzkurven der verschiedenen Amintypen mit Gluconolacton in MeOH

Wie Abb. 5.13 zeigt, spielt bei den sekundären Aminen die Sterik der Alkylreste eine große Rolle. Trägt das Amin wie das Methylbutylamin einen kurzen Rest oder werden die Reste wie im Piperazin durch einen Ring zurückgebogen, ist die Reaktion vollständiger als mit größeren Resten. Die sekundäre Aminofunktion im Dipropylentriamin reagierte überhaupt nicht mehr.

Das Gleichgewicht wurde in Methanol naturgemäß von dessen großem Überschuss zu den Edukten verschoben. In DMSO, wo dieser Effekt nicht auftrat, entstand mit dem Methylbutylamin durchaus vollständig das Amid. Wurde dieses dann aber wieder in Methanol gelöst, stellte sich das Gleichgewicht erneut ein (Abb. 5.14). Dies

bestätigt die Reversibilität der Amidbildung. Eine solche reversible Aminolyse ist ein sonst bei aliphatischen Estern und Aminen nicht bekanntes Phänomen.

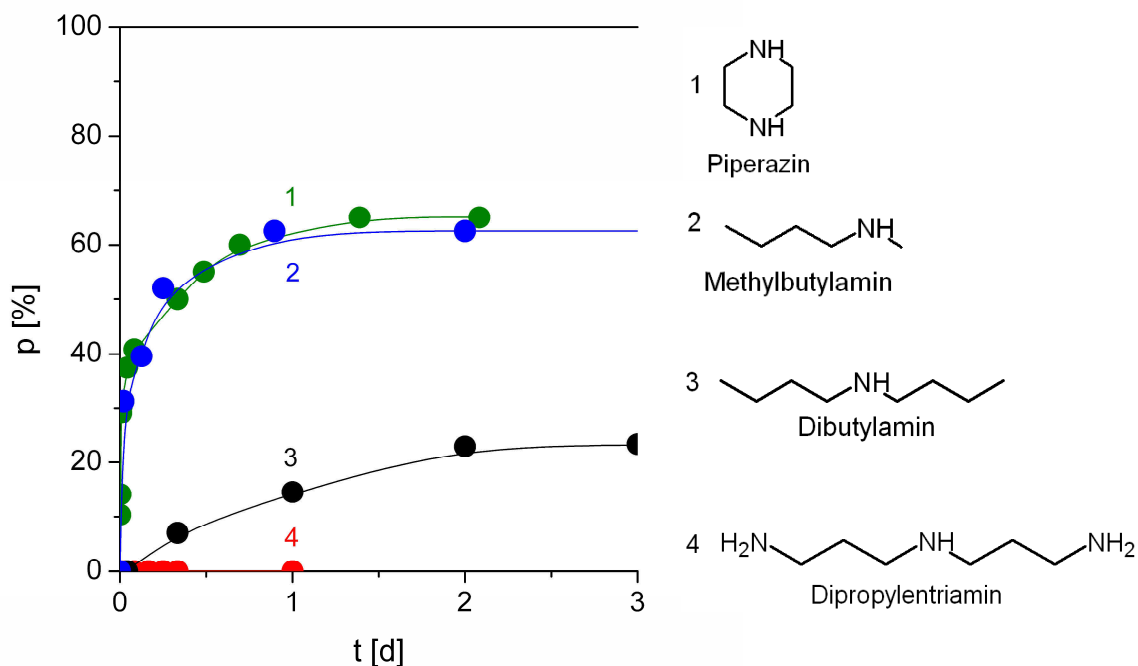


Abb. 5.13. Umsatzkurven einiger sekundärer Amine mit Gluconolacton in MeOH

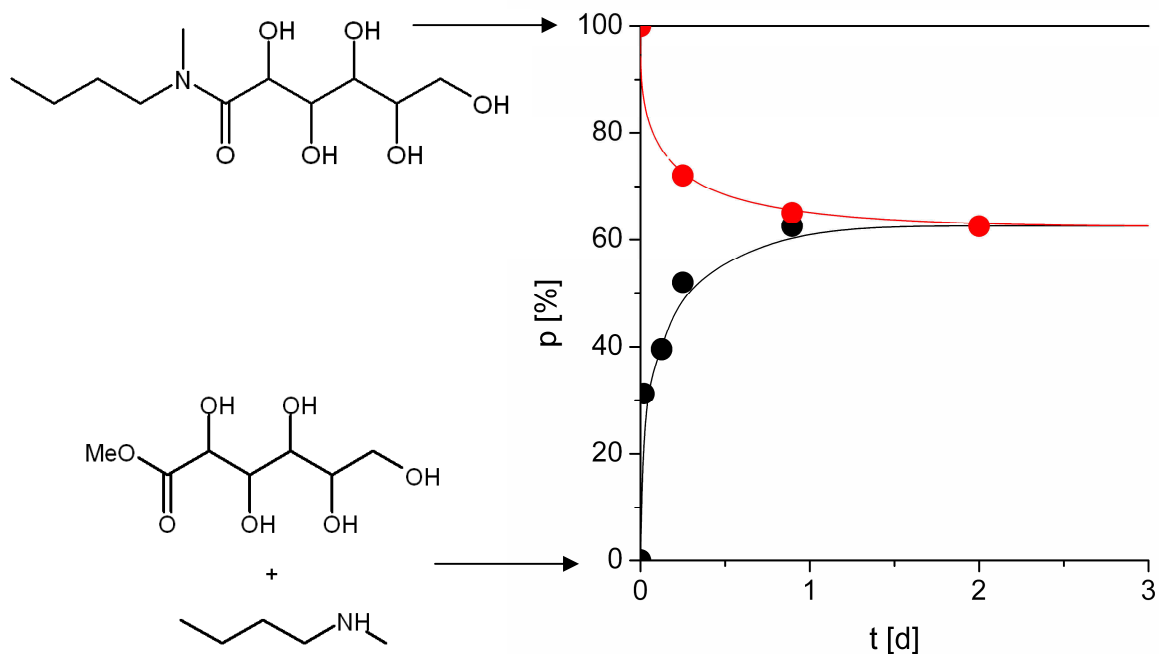


Abb. 5.14. Gleichgewicht der Aminolyse von Gluconomethylester mit Methylbutylamin, Start entweder vom Ester-Amin-Gemisch oder vom Amid

Sternamine wie das Tris-2-aminoethylamin (TREN von Sigma Aldrich) und die Polyetheramine T403, T3000 und T5000 (BASF) mit Molmassen von 0.4, 3 und 5 kDa.

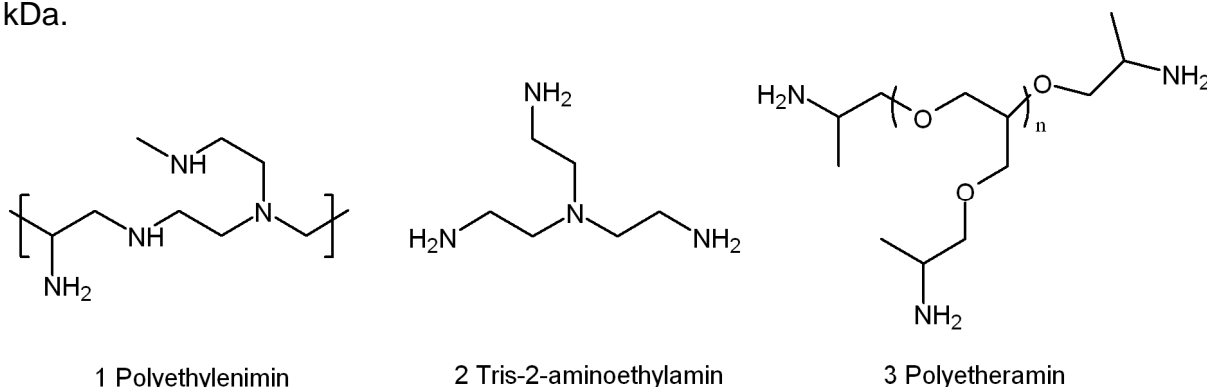
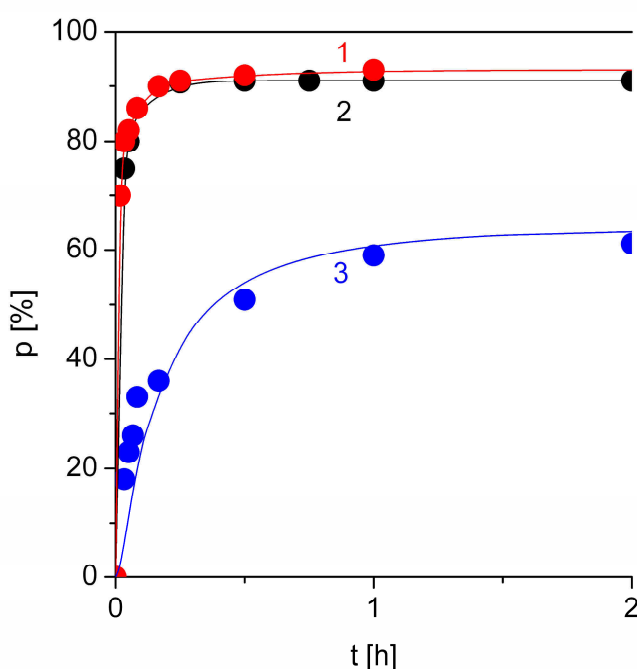


Abb. 5.16. Sternamine und Oligoamine

Wie Abb. 5.17 zeigt, verlief die Reaktion des TREN und des PEI 800 erwartungsgemäß schnell und fast vollständig, wie bei den Reaktionen mit primären Aminen an primären Kohlenstoffen. Besonders das PEI 800 bietet sich als Oligoamin für Netzwerke an (Kap. 7).

Abb. 5.17.
Umsatzkurven der
Stern- und Oligoamine
aus Abb. 5.16 mit
Gluconolacton in MeOH



Die Reaktion des Sternamins T403 lief dagegen nur unvollständig ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit entsprach der einer Reaktion eines primären Amins an einem sekundären Kohlenstoff (prim_s), wie sie auch aus der Struktur des Sternamins erwartet wurde, jedoch reagierte das Sternamin T403 nicht trifunktionell. Da die Reaktion wie auch bei allen anderen Aminen in homogener Lösung verlief, konnte

dies nicht als Phasenseparationseffekt interpretiert werden. Auch die längerkettigen Polyetheramine T3000 und T5000 reagierten unvollständig.

Bei Raumtemperatur wurde beim T3000 nach mehrtägiger Reaktion sogar nur ein Arm des Sterns mit dem Zucker besetzt, wie das MALDI-TOF-Massenspektrum in Abb. 5.18 beweist. Nach diesen Ergebnissen muss die Formel des Polyetheramins in Abb. 5.16 angezweifelt werden. Sie deuten darauf hin, dass diese auch sekundäre Aminofunktionen tragen. Sie stellen deshalb keine Vernetzer dar.

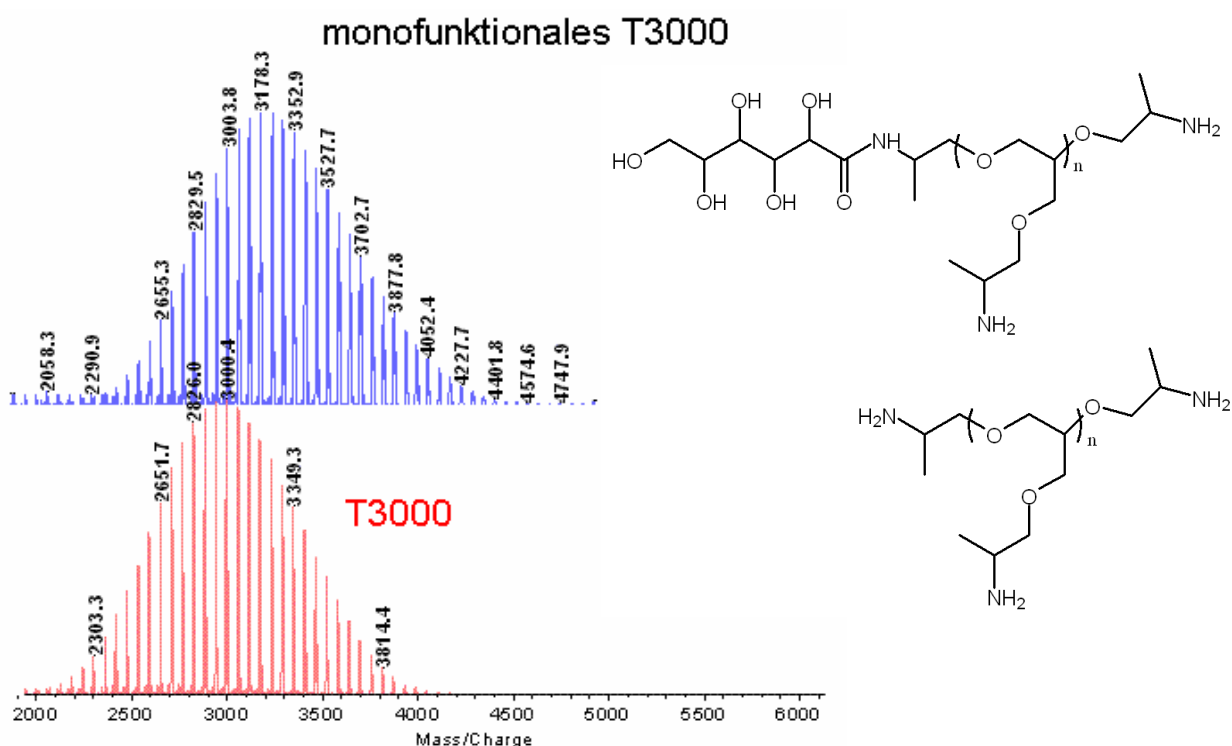


Abb. 5.18. MALDI-TOF-Spektrum des T3000 vor und nach der Reaktion mit 3 eq. Gluconester bei Raumtemperatur

6 Wasser

Die bisherigen Aminolysen wurden in Alkoholen durchgeführt. In der Industrie wird aber Wasser als ökologisch noch unbedenklicheres Medium vorgezogen. In Wasser war allerdings zu erwarten, dass die Zuckerester nicht nur aminolysiert, sondern auch hydrolysiert werden. Diese Konkurrenz wurde charakterisiert.

6.1 Hydrolyse

Die Hydrolysen des Schleimsäurediesters und des Glucarodilactons wurden in schwerem Wasser bei 30 °C in NMR-Röhrchen durchgeführt und mit ^1H -NMR-Spektren analysiert. Der Schleimsäurediethylester war in der Standardkonzentration in D_2O nicht löslich. Deshalb wurde an seiner Löslichkeitsgrenze von 0.048 mol/L gearbeitet. Das viel besser lösliche Dilacton wurde mit einer Konzentration von 0.4 mol/L eingesetzt.

Um den gleichen basischen pH-Wert wie bei der Aminolyse einzustellen, aber diese dennoch zu vermeiden, wurde stöchiometrisch das inerte Triethylamin zugesetzt. Dies führte zu sofortiger Hydrolyse, noch schneller als die Umesterung in Kap. 3.4. Schon das erste Spektrum nach 1.5 min zeigte nur noch die Ammoniumsalze.

Im Neutralen lief die Hydrolyse des Schleimesters gar nicht ab und beim Dilacton über Wochen, wobei die Säuren aus Abb. 6.1 detektiert wurden.

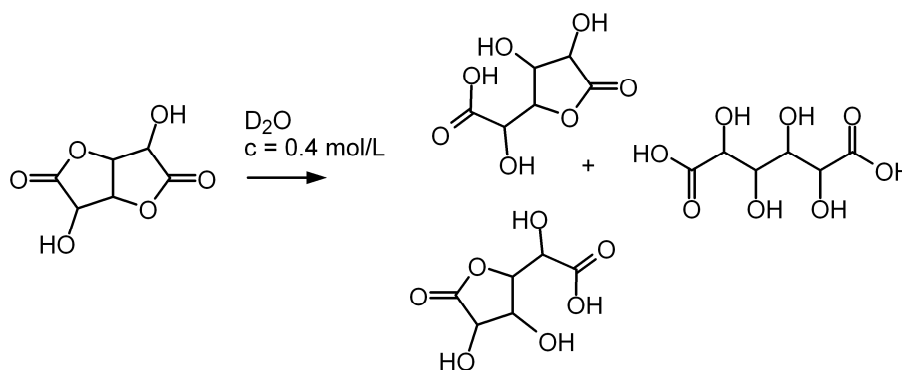
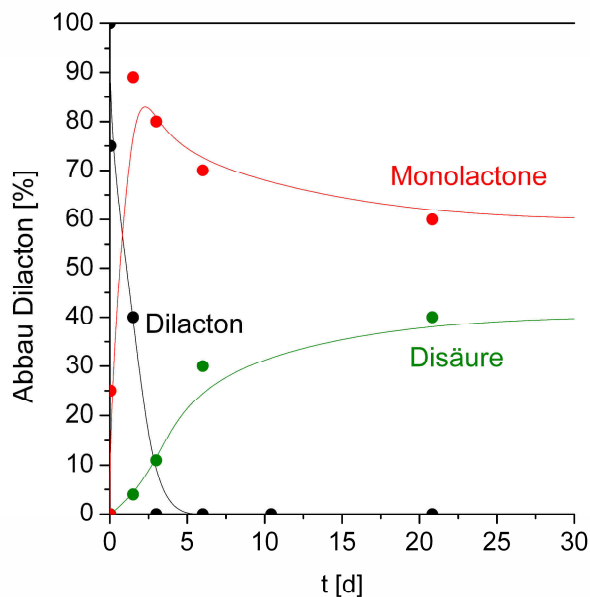


Abb. 6.1. Hydrolyse des Glucarodilactons

Die Kinetik wird in Abb. 6.2 gezeigt. Die Halbwertszeit lag bei 15 h. Am Ende blieb ein Gemisch aus der Glucarsäure und den Säurelactonen übrig.

Abb. 6.2.
Hydrolyse
des Glucarodilactons
im Neutralen



6.2 Aminolyse in Wasser

In Wasser stand die Aminolyse in Konkurrenz mit der Verseifung (Abb. 6.3).

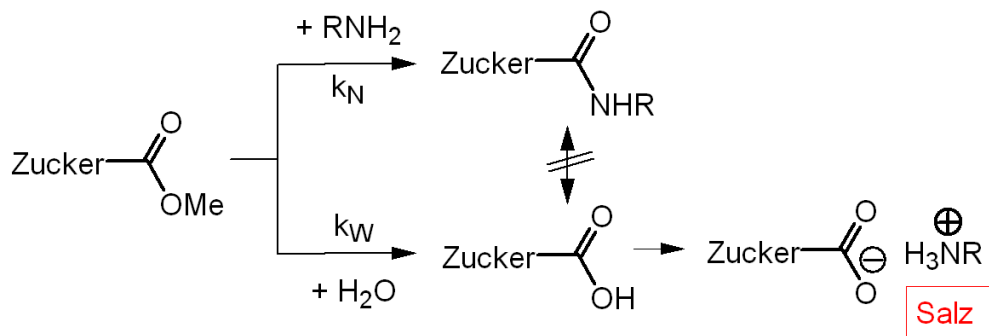


Abb. 6.3. Verseifung und Aminolyse in Wasser

Die Zuckerester (E) reagierten mit Ethanolamin (N) im Wasser (W) zu Gleichgewichten des Salzes (salt) und des Amids (A):

$$K_{salt} = \frac{C_+ C_-}{C_E C_W} = \frac{C_{salt}^2}{C_E C_W} \quad K_{amid} = \frac{C_A C_O}{C_E C_N} = \frac{C_A^2}{C_E C_N} \quad (6.1)$$

Die Situation gleicht der Aminolyse in Methanol aus Kap. 4.1.1, wenn man die Methanol-Konzentration C_O in Gl. 4.2 - 4.6 gegen die Wasserkonzentration C_W austauscht. Wenn mit der Esterkonzentration $c_E(t=0)$ gearbeitet wird, beträgt der Wasserüberschuss nach Gl. 4.2:

$$Q(c_E) = c_W(t=0) / c_E(t=0) \quad (6.2)$$

Der Umsatz p der Aminolyse, der der Amidkonzentration C_A entspricht, ergibt sich aus Gl. 6.1 zu

$$\frac{C_A}{C_{salt}} = \frac{p_{eq}}{1 - p_{eq}} = \sqrt{\frac{1}{Q}} \sqrt{\frac{K_{amid}}{K_{salt}}} \rightarrow p_{eq} = \frac{1}{1 + \sqrt{Q} \sqrt{\frac{K_{salt}}{K_{amid}}}} \quad (6.3)$$

Das Gemisch Gluconolacton-Ethanolamin wurde in verschiedenen Massenanteilen w_{E+N} in Wasser gelöst. Bei $w_{E+N} = 22$ Gew.-% wurde die Löslichkeitsgrenze erreicht. Die Reaktionen wurden wieder im NMR-Röhrchen durchgeführt. Der Endzustand wurde nach wenigen Minuten erreicht.

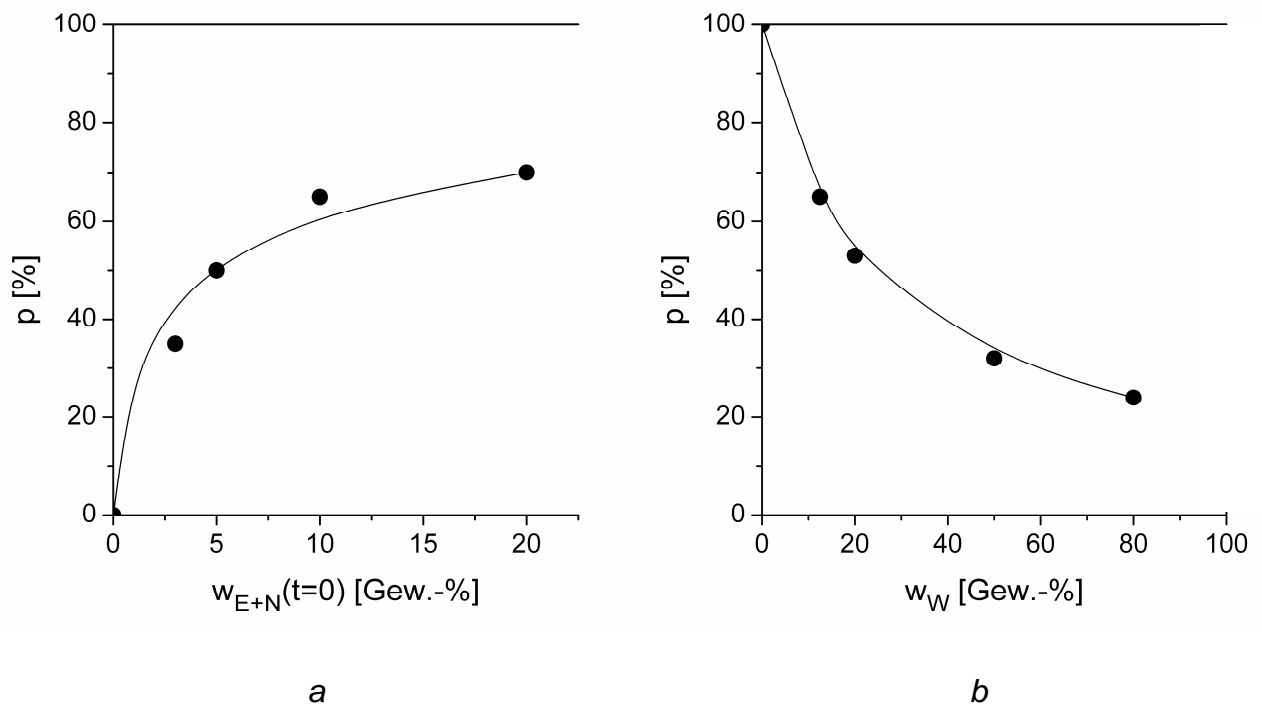


Abb. 6.4. Umsatz zum Amid: (a) Gluconolacton in Wasser mit dem Anteil w_{E+N} ; (b) Schleimester in Wasser-Alkohol-Gemischen mit dem Wassergehalt w_W

Wie der Amidumsatz p in Abb. 6.4a beweist, entstand in hochverdünnten Lösungen gar kein Amid, sondern nur das Salz. Bei etwas höheren Konzentrationen entstanden Gemische mit einem hohen Salzanteil. Bei den höchsten Konzentrationen herrschte aber das Amid vor. Die Kurve in Abb. 6.4a wurde mit Gl. 6.3 berechnet mit dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{K_{salt}}{K_{amid}} = 3 \times 10^{-3} \quad (6.4)$$

Überraschenderweise besagt diese Konstante, dass die Amid- intrinsisch stark gegenüber der Salzbildung begünstigt ist.

Bei dem schlecht löslichen Schleimsäurediethylester konnte nicht bei ebenso hoher Konzentration gearbeitet werden. Das Wasserangebot wurde deshalb auf andere Weise reduziert: Der Diester und das Ethanolamin wurden hochverdünnt (0.048 mol/L) in Wasser-Methanol-Gemischen sinkenden Wasseranteils w_w gelöst. Die Kurve in Abb. 6.4b bestätigt den Trend der Abb. 6.4a: In methanolreichen Lösungen dominierte das Amid und in wasserreichen das Salz.

Dass im Wasser immer Salz-Amid-Gemische entstehen und nicht das reine Amid, ist durchaus nicht immer von Nachteil. In Kap. 7.3 wird sich herausstellen, dass gerade solche Gemische bei Hydrogelen erwünscht sind.

6.3 Amide aus Salzen

Zur Darstellung von Polyamid 6.6 geht man wie in Kap. 2.3 beschrieben vom Ammoniumsalz aus, das bei hohen Temperaturen unter Wasserentzug ganz ins Polyamid übergeht. In Analogie dazu wurde versucht, auch die Zuckerester aus ihren Salzen zu den Amidinen umzusetzen (Abb. 6.5).

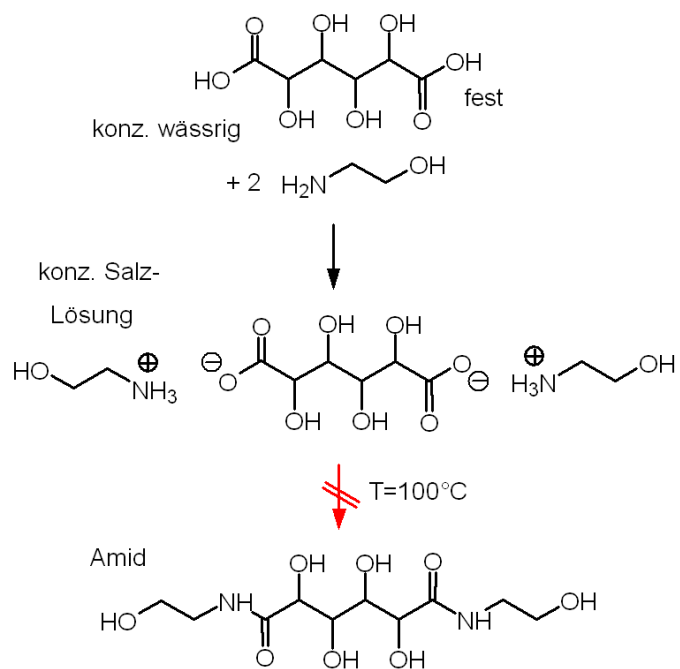


Abb. 6.5. Amide aus Zuckersalzen

Dies gelang aber weder in konzentrierten Salz-Wasser-Gemischen noch mit den reinen Salzen, die getempert wurden. Die Salze verfärbten sich schon ab 100 °C schwärzlich. Ab 160 °C setzte völliger Abbau ein (Abb. 6.6).

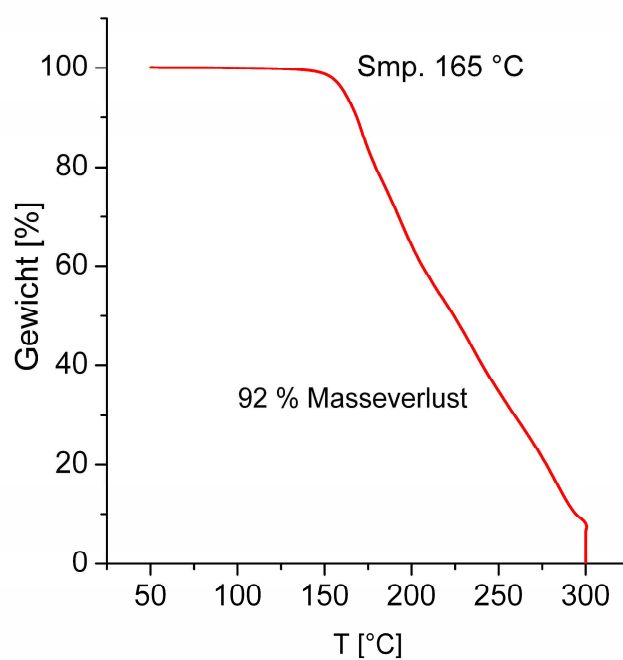


Abb. 6.6. TGA-Kurve des Schleimsäurediethanolammoniumsalzes

6.4 Amidabbau

Aus den Endprodukten der Aminolyse, den Zuckerdiamiden, sollten Produkte hergestellt werden, die naturgemäß in vielen Anwendungen mit Wasser in Berührung kommen. Daher wurde die Stabilität des Schleimsäurediethylolamid in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten charakterisiert. Die Hydrolyse zum Ammoniumsalz (Abb. 6.7) wurde mit NMR-Spektren verfolgt.

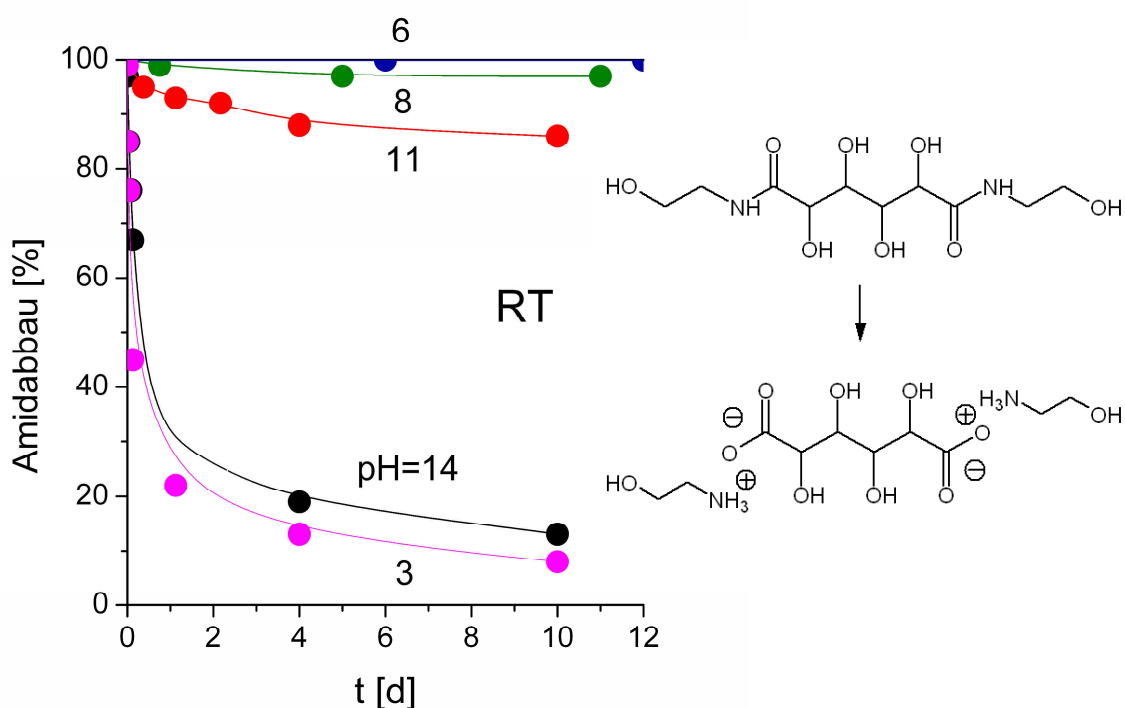


Abb. 6.7. Abbau des Schleimsäurediethylolamids in Wasser

Im Neutralen war das Amid langzeitstabil, im stark Säuren und Basischen lief die Hydrolyse merklich ab. Das Amid war dabei aber sehr viel stabiler als der Ester selbst (Kap. 6.1).

7 Netzwerke

Aus den bifunktionellen Arsäuren können Polyamide erzeugt werden. Frühe Versuche, mit ihnen lineare Polyamide als bioabbaubaren Ersatz für PA 6.6 zu entwickeln, schlugen jedoch fehl. Die in Kap. 2.4 beschriebenen Polyhydroxypolyamide (PHPA) konnten ohne Zersetzung weder thermoplastisch verarbeitet noch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Offensichtlich eignet sich die schnelle Aminolyse der Arsäureester aber für kaltvernetzende Harzsysteme. In dieser Arbeit wurden vernetzte Präparate zweierlei Art hergestellt, zum einen Filme für Klebstoffe und Beschichtungen und zum anderen Hydrogele für Wasserabsorber und Verdicker.

Der Typ in Abb. 7.1 eines engmaschigen Netzwerks entsteht aus kurzkettigen, stark verzweigten Oligoaminen. Die Produkte eignen sich als bioabbaubare Kleber und Lacke sowie als Trägerfilme für Biopräparate. Deshalb wurden Filme aus Lösungen und Pasten hergestellt (Kap. 7.1 und Kap. 7.2). Als Oligoamid wurde das Polyethylenimin PEI-08 mit der Molmasse 0.8 kDa (BASF) eingesetzt.

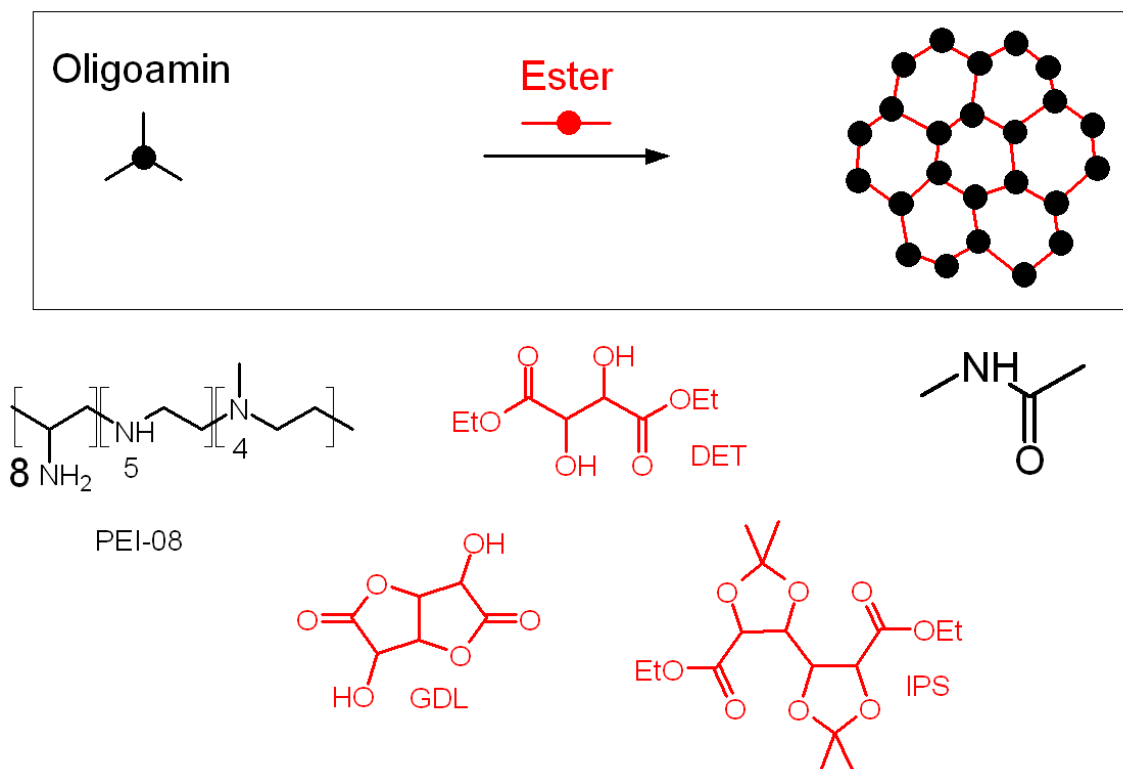


Abb. 7.1. Engmaschiges Netzwerk aus dem Oligoamin PEI-08 und Hydroxysäurediestern

Der Typ in Abb. 7.2 eines weitmaschigen Netzwerks resultiert aus der schwachen Vernetzung von langen Polyaminketten mit Arsäureestern. Solche Netzwerke, die sich als Elastomere, Gele und Wasserabsorber eignen, wurden schon realisiert^[53,54]. Mit dem Ziel, Hydrogele herzustellen, wurden die langkettigen, linearen Polyamine Polyethylenimin PEI-25 mit der Molmasse $M_w = 25$ kDa (BASF) und das Polyamin Polyallylamin PAH-160 mit der Molmasse $M_w = 160$ kDa (Sigma-Aldrich) eingesetzt. Beide wurden auf ionische Amin-Ammonium-Gemische eingestellt (Kap. 7.3).

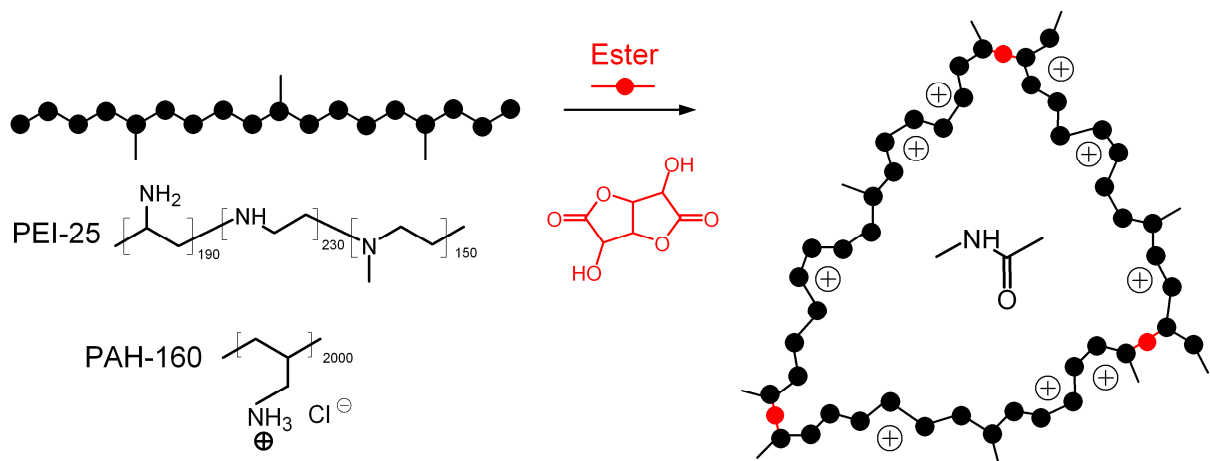


Abb. 7.2. Weitmaschige Netzwerke aus den Polyaminen PEI-25 und PAH und dem Glucarodilacton

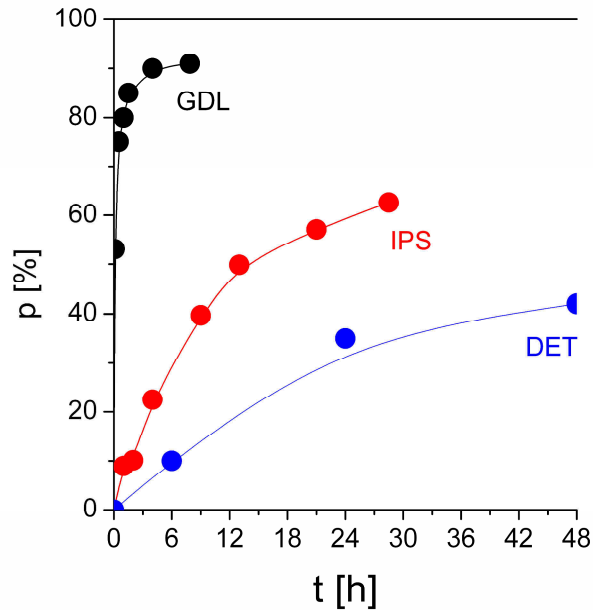
Als Esterkomponenten wurden das Glucarodilacton (GDL), der isopropyliden-geschützten Schleimdiester (IPS) und das Diethyltartrat (DET) gewählt. Wie in Kap. 5 beschrieben, ist die Aminolyse von GDL mit Ethanolamin schnell, die des IPS mittel und die des DET langsam (Abb. 7.3).

Als Maß der Konzentration der Lösungen wurde bisher in Kap. 3-6 stets die molare Konzentration des Esters c_E angegeben. In diesem Kapitel wird zuweilen zusätzlich der praxisrelevantere Feststoffgehalt FG angegeben, also die Gesamtmasse des Esters und des Amin pro Volumen:

$$FG = \frac{n_E M_E + n_N M_N}{V} = c_E (M_E + R_N M_N) \quad R_N = \frac{n_N}{n_E} \quad (7.1)$$

wobei R_N das molare Amin:Ester-Verhältnis angibt.

Abb. 7.3.
Umsatzkurven
von Aminolysen
mit Ethanolamin aus
Abb. 5.3 und Abb. 5.8



7.1 Filme aus Lösungen

Das Filmgießen mit methanolischen Lösungen der Komponenten in Abb. 7.1 wurde analysiert. Da beim Filmgießen das Lösemittel abgedunstet wird, verlief die Aminolyse anders als in Kap. 4-6, wo stets in Lösungen konstanter Konzentration gearbeitet wurde. Das Nebeneinander des physikalischen Prozesses des Aufkonzentrierens und des chemischen Prozesses der Aminolyse bei diesem *reaktiven Filmgießen* wird im Folgenden zunächst prinzipiell diskutiert. Danach folgen Daten zur Verfilmung von stöchiometrischen Lösungen ($R_N = 1$, Gl. 7.1) aus PEI-0.8 und DET, GDL und IPS (Abb. 7.1) in Methanol.

7.1.1 Prinzipien

Das Abdunsten von Flüssigkeiten ist ein Oberflächenprozess. Wenn sich die Oberfläche dabei nicht verändert, bleibt die Abdunstrate konstant, so dass die Flüssigkeit an einem definierten Trockenpunkt $t_{V=0}$ verschwindet. Reine Lösemittel verdunsten deshalb nach nullter Ordnung:

$$\frac{V(t)}{V(t=0)} = 1 - \frac{t}{t_{V=0}} \quad (7.2)$$

In Abb. 7.4 sind die linearen Abdunstkurven von drei Lösemittel zu sehen.

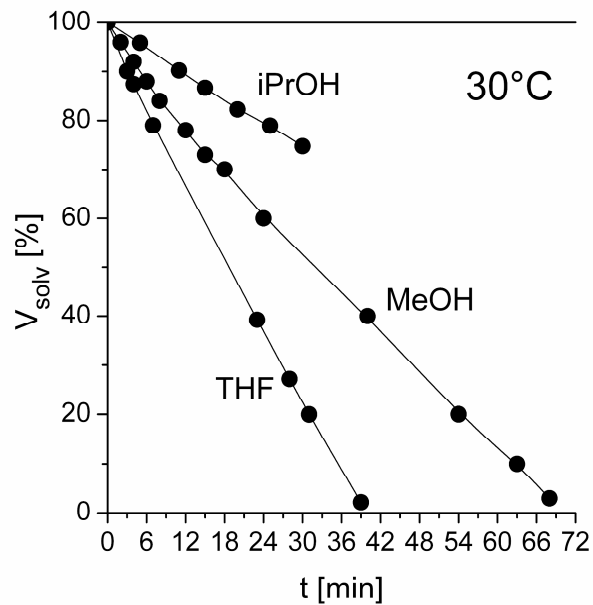


Abb. 7.4.
Abdunstkurven von
THF, Methanol
und iso-Propanol

Trocknende Lösungen verhalten sich über weite Strecken wie die reinen Lösemittel. Die Volumenkurve in Abb. 7.5 verläuft lange linear nach Gl. 7.2. Erst in dem grau hinterlegten Bereich am und nach dem Trockenpunkt $t_{V=0}$, wo die konzentrierte Lösung in einen hochzähen oder festen Zustand übergeht, verlangsamt sich das Abdunsten.

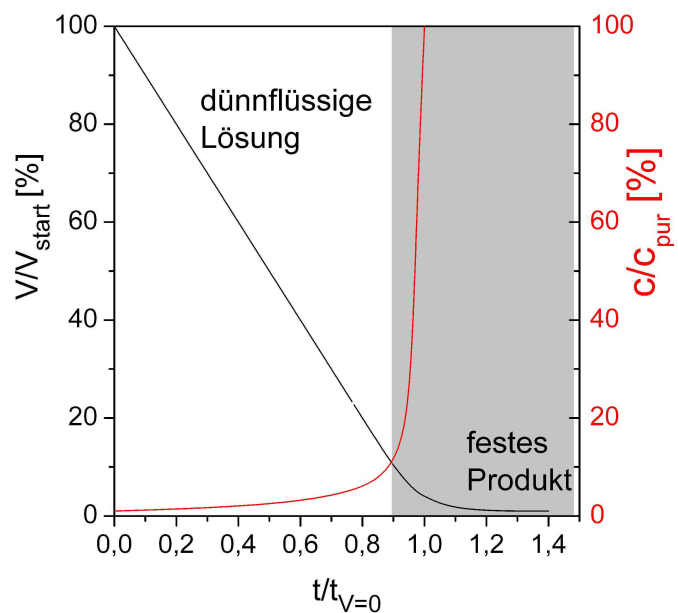


Abb. 7.5.
Volumen- und Konzentrations-
änderung beim Trocknen
einer Lösung

Die Konzentration der gelösten Substanz ändert sich invers-linear zum Volumen:

$$\frac{c(t)}{c(t=0)} = \frac{V(t=0)}{V(t)} \quad (7.3)$$

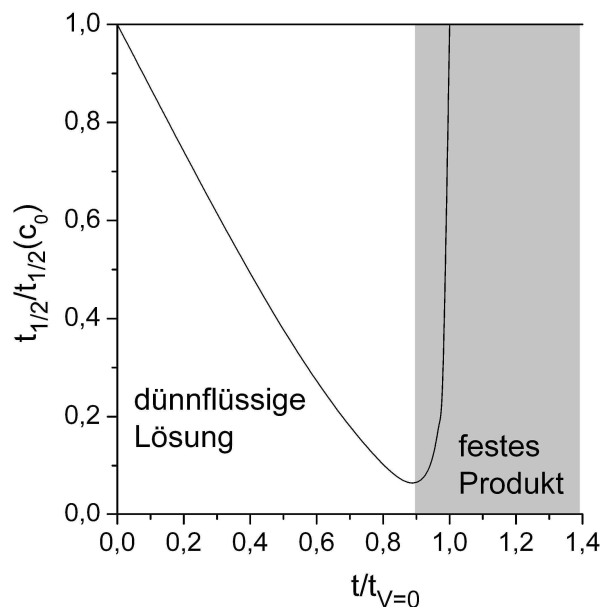
Sie steigt im Frühstadium nur langsam an und erhöht sich erst im Spätstadium drastisch bis zu dem Punkt der Trockne (Abb. 7.5).

Nach Gl. 5.3 hing die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Aminolyse exponentiell von der Konzentration des Systems ab. Danach verkürzt sich die Halbwertszeit in einer abdunstenden Lösung folgendermaßen:

$$\frac{t_{1/2}(t)}{t_{1/2}(t=0)} = \left(\frac{c(t=0)}{c(t)} \right)^{1.5} = \left(\frac{V(t)}{V(t=0)} \right)^{1.5} \quad (7.4)$$

Diese Beschleunigung ist in Abb. 7.6 dargestellt. Im hochzählen Endstadium verlängert sich die Halbwertszeit dann aber wieder extrem. In diesem Endstadium verläuft die Reaktion diffusionskontrolliert: Während die Kinetik im Düninflüssigen von den Konzentrationen der Reaktanden und der Aktivierungsschwelle bestimmt wird, ist im Zähflüssigen die Diffusion der Reaktanden geschwindigkeitbestimmend. Wenn das System übermäßig zähflüssig oder sogar fest wird, so dass keine Diffusion mehr möglich ist, kommt die Reaktion schließlich zum Erliegen.

Abb. 7.6.
Verlauf der Halbwertszeit
beim Trocknen einer Lösung



7.1.2 Reaktionskinetik beim Filmgießen

Von Interesse ist, wie das Abdunsten des Lösemittels beim Filmgießen die Reaktionskinetik beeinflusst. Für den Umsatz $p(t)$ der Aminolyse ohne Rückreaktion gilt nach Gl. 4.7:

$$p(t) = \frac{t/t_{1/2}}{1 + t/t_{1/2}} \quad (7.5)$$

In den Diagrammen der Abb. 7.7 werden jeweils zwei Reaktionsführungen miteinander verglichen, wobei bei beiden mit der gleichen Konzentration c^* begonnen wird:

- **Kurve I:** Das System reagiert bei konstantem Volumen. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ist eine Konstante und Gl. 7.5.
- **Kurve II:** Das System reagiert bei sinkendem Volumen, weil das Lösemittel abgedunstet wird, so dass die Halbwertszeit $t_{1/2}$ nach Gl. 7.2 und Gl. 7.4 ständig sinkt:

$$t_{1/2}/t_{1/2}(c^*) = (1 - t/t_{V=0})^{1.5} \quad t \leq 0.9t_{V=0} \quad (7.6)$$

In Abb. 7.7 werden diese beiden Abläufe für die beiden Grenzfälle gezeigt, bei denen die Reaktion entweder viel schneller oder viel langsamer verläuft als das Trocknen. Die Umsatzkurven demonstrieren folgende Effekte:

- **Schnelle Reaktion, $t_{1/2} \ll t_{V=0}$, Abb. 7.7a:** Die Reaktion vervollständigt sich schon im Frühstadium des Abdunstens in der noch verdünnten Lösung. Das Trocknen nimmt deshalb kaum Einfluss auf den Umsatz.
- **Langsame Reaktion, $t_{1/2} \gg t_{V=0}$, Abb. 7.7b:** Die Reaktion kommt beim Abdunsten anfangs kaum in Fahrt und beschleunigt sich erst beim Aufkonzentrieren. Ein merklicher Endumsatz wird überhaupt nur wegen dieses Aufkonzentrierens erreicht.

In dem grau hinterlegten Bereich in Abb. 7.7 gilt Gl. 7.6 nicht mehr, weil das System dort schon diffusionskontrolliert ist.

Diese beiden Grenzfälle wurden mit dem Diethyltartrat (DET) und dem Glucarodilacton (GDL) eingestellt. Im Folgenden wird sich herausstellen, dass Gl. 7.6 im Wesentlichen zutrifft.

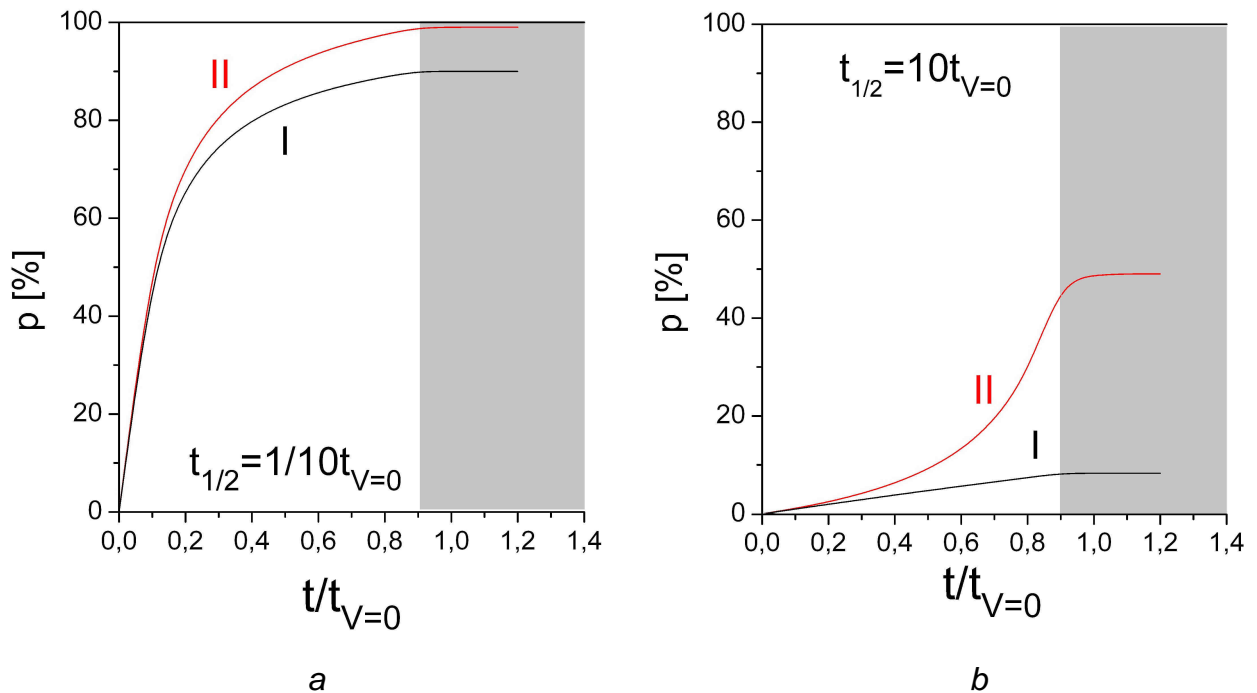
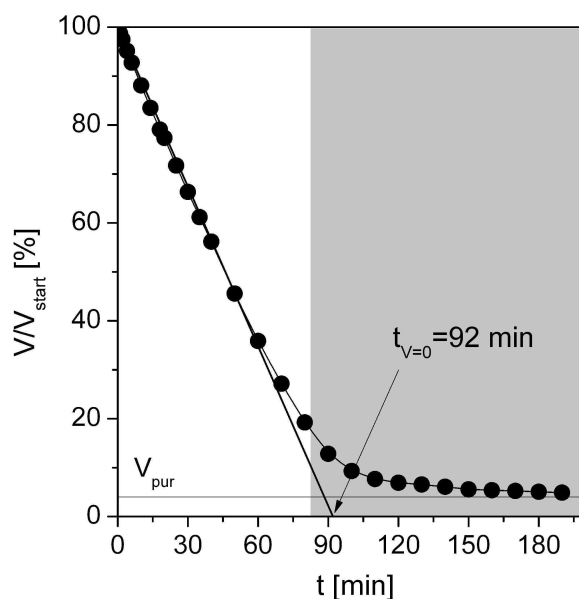


Abb. 7.7. Umsatzkurven für isochore Systeme (I) und trocknende Filme (II):
 (a) schnelle Reaktion, (b) langsame Reaktion

7.1.3 Diethyltartrat

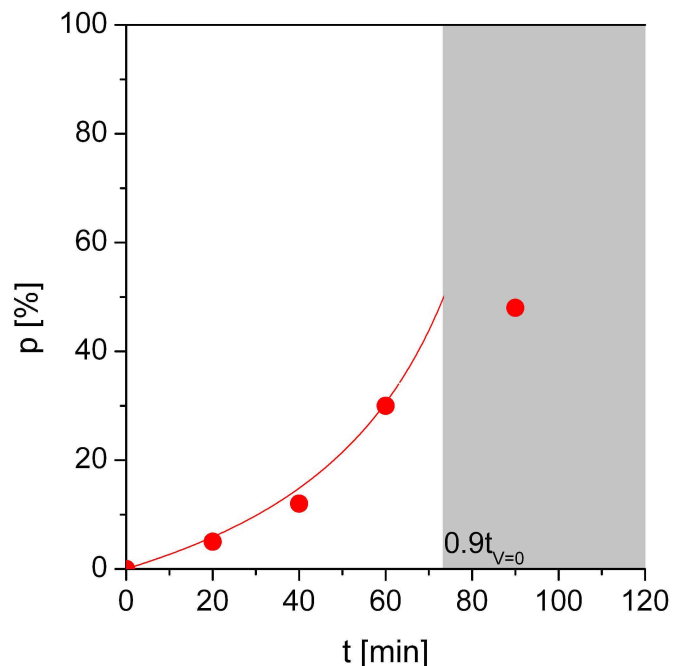
Eine stöchiometrische methanolische Lösung aus PEI-0.8 und DET mit der Standardkonzentration $c^* = c(t=0) = 0.12 \text{ mol/L}$ (FG = 35 g/L) wurde zum Film abgetrocknet. Die Trocknungskurve in Abb. 7.8 verläuft gemäß Abb. 7.4. Die Extrapolation ihres linearen Bereichs ergab den Zeitpunkt $t_{V=0} = 92 \text{ min}$, bei dem der Film praktisch trocken war.

Abb. 7.8.
 Abdunstkurve der
 methanolischen
 DET-PEI-Lösung



Der Umsatz p der Aminolyse wurde wie in Kap. 4 titrimetrisch bestimmt. Die Umsatzkurve im Zeitfenster $t \leq 0.9t_{V=0}$ wird in Abb. 7.9 gezeigt.

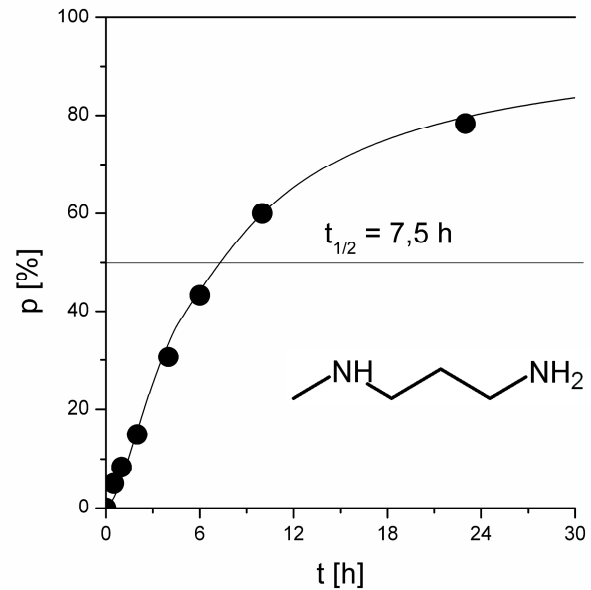
Abb. 7.9.
Umsatz p der Aminolyse
beim Trocknen
Punkte gemessen,
Kurve nach Gl. 7.5
und Gl. 7.6



Man erkennt einen Verlauf wie bei der Kurve II in Abb. 7.7b: Der Umsatz steigt anfangs langsam und später schneller. Damit entspricht das DET-PEI-System erwartungsgemäß dem Fall, bei dem die Aminolyse langsamer verläuft als das Trocknen. In der verdünnten Anfangslösung wäre die Aminolyse extrem langsam verlaufen. In 1.5 h wäre nur ein Umsatz von 6 % erreicht worden (Abb. 7.3).

Dieser Verlauf der Umsatzkurve wurde mit der Voraussage von Gl. 7.5 mit Gl. 7.6 verglichen, die auf den beiden Zeitparametern $t_{V=0}$ und $t_{1/2}(c^*)$ basieren. Der Endpunkt $t_{V=0}$ des Trocknens ergab sich aus Abb. 7.7. Die Halbwertszeit $t_{1/2}(c^*)$ wurde durch die Aminolyse eines Modellsystems aus DET und Monomethylpropylendiamin ermittelt, das der Struktureinheit im PEI ähnelt. Aus der Umsatzkurve in Abb. 7.10 ergab sich eine Halbwertszeit von $t_{1/2}(c^*) = 7\text{h}$. Damit und mit $t_{V=0}$ wurde die Kurve in Abb. 7.9 berechnet, die die gemessenen Daten genau beschreibt. Dies bestätigte die theoretische Diskussion in Kap. 7.1.2.

Abb. 7.10.
Umsatzkurve der Aminolyse
im Modellsystem aus DET
und N-Methyldiaminopropan



Das aus Abb. 7.9 hervorgehende Resultat des Filmgießens mit dem System DET-PEI war leider nicht zufriedenstellend: Im Bereich des Zeitpunkts $t_{V=0}$ war die Aminolyse im fast trockenen Film nur ungefähr zur Hälfte abgelaufen. Entsprechend weich war sein Konsistenz (Abb. 7.11). Er stellte eher einen hochzähen Sirup dar, den man noch aufrühren und in Wasser auflösen konnte. Ein DET-PEI-Netzwerk lag zweifellos nicht vor.



Abb. 7.11.
DET-PEI-Film
nach dem Filmgießen
nach 90 min

Die statistische Berechnung der Netzpunktdichte bestätigte dies: Die Wahrscheinlichkeiten von DET-Molekülen, die an beiden Esterfunktionen (AA) oder nur an einer (EA) oder gar keiner (EE) amidiert waren, war beim Umsatz $p(t_{V=0}) = 48\%$ gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 x_{EE} &= (1 - p(t_{V=0}))^2 = 27\% \\
 x_{EA} &= 2p(t_{V=0})(1 - p(t_{V=0})) = 50\% \\
 x_{AA} &= p(t_{V=0})^2 = 23\%
 \end{aligned}
 \tag{7.7}$$

Nur die beidseitig amidierten DET-Moleküle mit dem Anteil $x_{AA} = 23 \%$ bildeten Netzbrücken zwischen den PEI-Oligomeren. Da diese nach Abb. 7.1 acht reaktive Aminofunktionen trugen, war jedes PEI-Oligomer an n_{AA} Stellen mit anderen verbrückt:

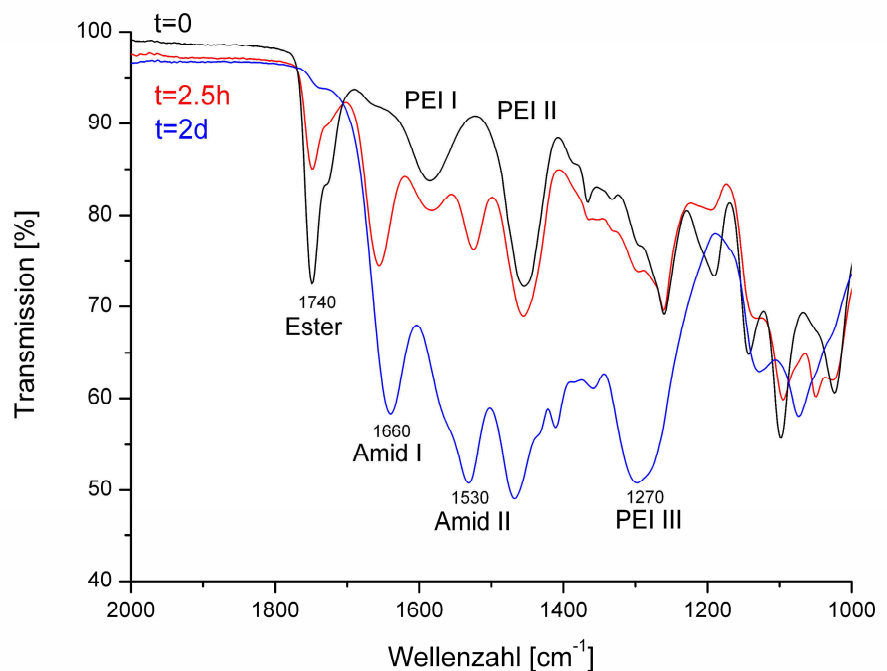
$$n_{AA} = 8x_{AA} = 1.84 < 2 \quad (7.8)$$

Da für ein Netzwerk pro Kette aber zwei Brücken benötigt werden, reichte dieser Wert nicht aus. Deshalb war der Film in Abb. 7.11 so klebrig und wieder auflösbar.

Der unzureichende Umsatz $p(t_{V=0})$ bedeutete, dass der Trocknungsprozess zu schnell abgelaufen war und damit der Aminolyse nicht genug Zeit gelassen hatte. Für einen höheren Umsatz hätte das Trocknen also verlangsamt werden müssen, zum Beispiel durch Einsatz von Isopropanol statt Methanol (Abb. 7.4).

Im System DET-PEI war das aber nicht unbedingt erforderlich, weil es im trockenen Zustand beim Lagern nachreagierte. In der Lagerzeit wurde der Umsatz p mit ATR-IR-Spektroskopie weiter verfolgt. In Abb. 7.12 werden Spektren einer unreaktierten DET-PEI-Paste und von zwei gelagerten Filmen gezeigt. Zur Umsatzbestimmung wurde das Verhältnis der PEI-III- und der Esterbande ausgewertet.

Abb. 7.12.
ATR-IR-Spektrum
einer DET-PEI-Paste
vor der Aminolyse
und von gelagerten
Filmen nach 2.5 h
und 2 d



Daraus ergab sich die Umsatzkurve in Abb. 7.13, in der die Zeit des Filmtrocknens nur noch am linken Rand erscheint. Die Abszisse erstreckt sich über 2 d Lagerzeit. Danach war die Aminolyse schließlich fast vollständig. Der Film war hart (Abb. 7.15) und quoll in Wasser.

Abb. 7.13.
Umsatz p während
des Filmtrocknens
(weißer Bereich)
und danach im fast
trockenen Zustand
(grauer Bereich)

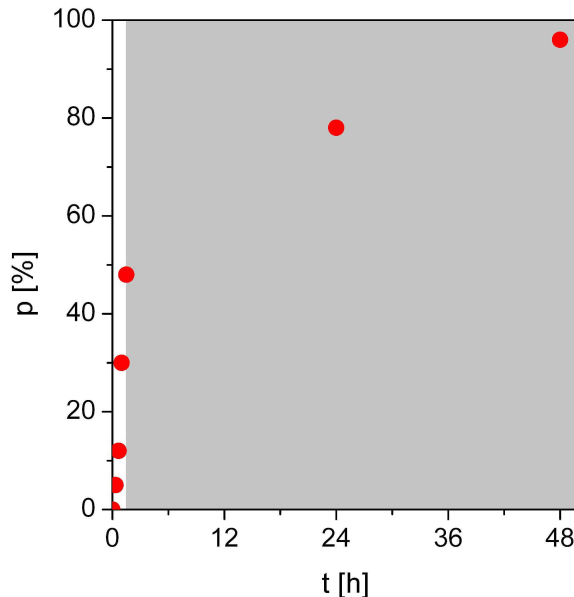
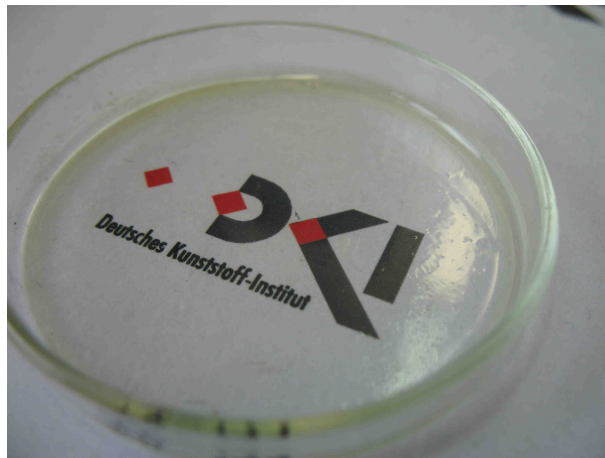


Abb. 7.14.
Trockener,
2 d gelagerter
DET-PEI-Film



Mit Abb. 7.15 soll noch der in Abb. 7.6 prinzipiell dargestellte Gang der Kinetik der Aminolyse während des Trocknens bestätigt werden. Die Abb. 7.15a ist die Übersetzung der Volumenkurve in Abb. 7.8 in den Feststoffanteil FG. Er steigt beim Abdunsten des Lösemittels langsam bis in das hochkonzentrierte Endstadium, in dem er sich schnell weiter erhöht. Auf der Kurve sind drei Zustände gekennzeichnet, das verdünnte Anfangsstadium, ein hochkonzentriertes, aber noch dünnflüssiges Stadium und das noch höherkonzentrierte, zähflüssige Endstadium.

In Abb. 7.15b werden die Umsatzkurven gezeigt, die in diesen Stadien bei konstantem Volumen gemessen wurden. Sie bestätigen Abb. 7.6: Die im Verdünnten langsame Aminolyse beschleunigt sich beim Trocknen erst extrem und verlangsamt sich dann wieder ähnlich extrem im fast trockenen Film.

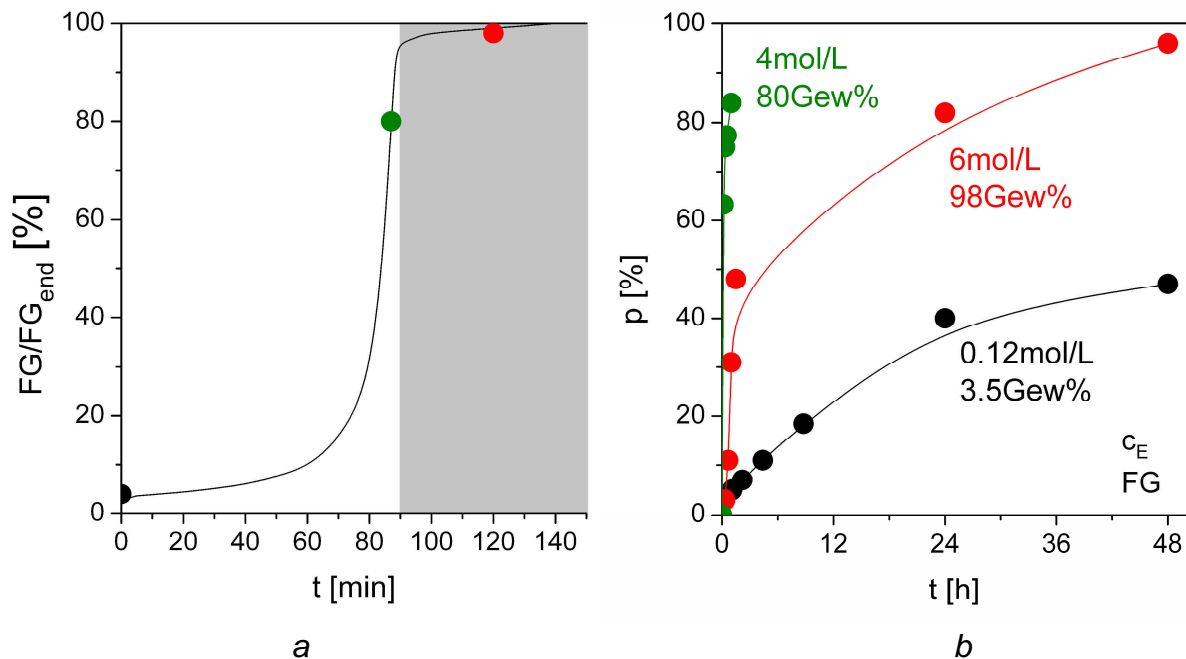
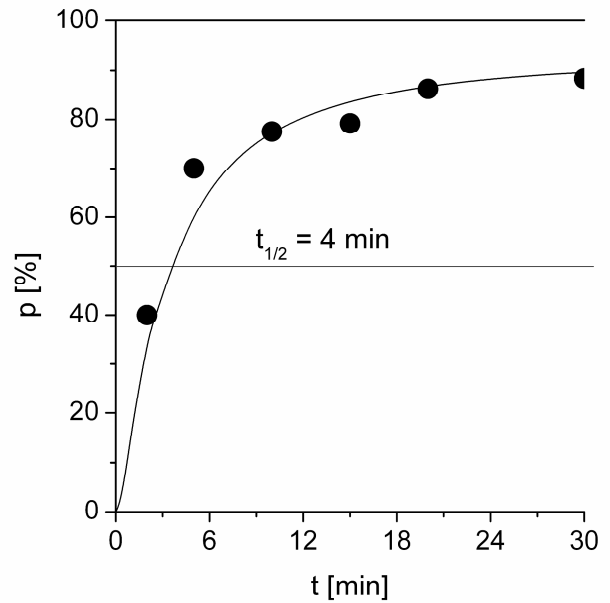
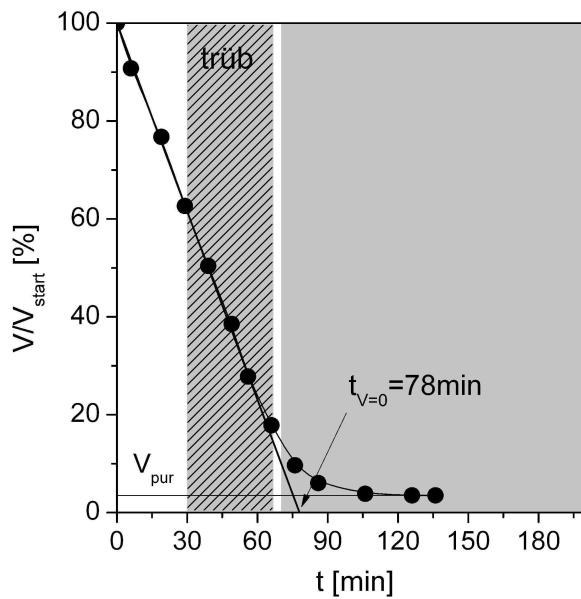


Abb. 7.15: Kinetik der Aminolyse bei verschiedenen Konzentrationen:
 (a) Feststoffgehalt FG beim Trocknen nach Abb. 7.8,
 (b) Umsatzkurven der Aminolyse (Abb. 5.6a, Abb. 7.13) an den Punkten in 7.15a

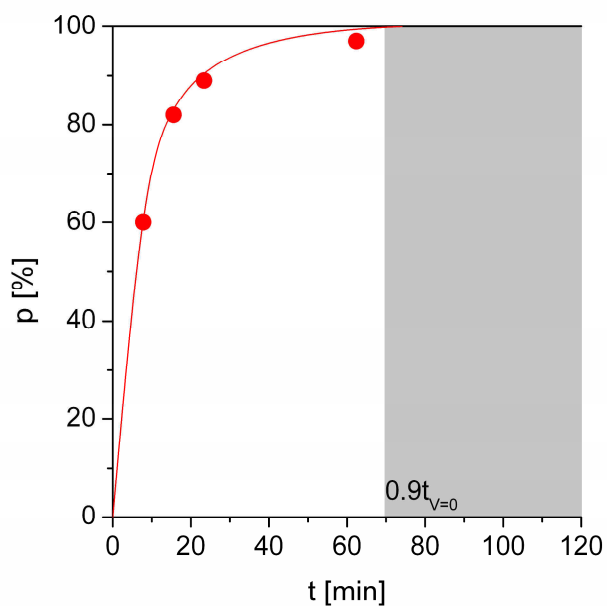
7.1.4 Glucarodilacton

Das System aus dem Glucarodilacton (GDL) und PEI-0.8 wurde genauso charakterisiert. Die Trocknungskurve in Abb. 7.16a zeigt den Endpunkt $t_{V=0} = 78$ min, die Modellkinetik in Abb. 7.16b eine Halbwertszeit von $t_{1/2}(c^*) = 6$ min. Die Umsatzdaten für das trocknende System in Abb. 7.17 und die Rechenkurve nach Gl. 7.5 und Gl. 7.6 bestätigten erwartungsgemäß, dass beim GDL die Aminolyse gemäß Abb. 7.7a viel schneller abläuft als das Trocknen. Am Ende der Trockenzeit war die Reaktion schon fast vollständig.



a *b*
Abb. 7.16. (a) Abdunstkurve der GDL-PEI-Lösung,
(b) Umsatzkurve der Aminolyse im Modellsystem
aus GDL und N-Methyldiaminopropan

Abb. 7.17.
Umsatz p der Aminolyse
beim Trocknen
Punkte gemessen,
Kurve nach Gl. 7.5
und Gl. 7.6



Der Film war glasklar und hart (Abb. 7.18). Überraschenderweise war er aber in Wasser löslich und somit nicht vernetzt. Dies stand bei dem sehr hohen Endumsatz von $p_{V=0} = 94\%$ im eklatanten Widerspruch zur statistischen Berechnung der Netzdicke gemäß Gl. 7.7.

Abb. 7.18.
Harter, transparenter
GDL-PEI-Film
nach dem Filmgießen,
 $c_E(t=0) = 0.12 \text{ mol/L}$
(FG = 35 g/L)



Beim Abdunsten fiel auf, dass sich die anfangs klare GDL-PEI-Lösung in dem in Abb. 7.16a gekennzeichneten Zeitfenster eintrübte. Die konzentrierte, aber noch nicht trockene Schicht in Abb. 7.19 ist transluzent, aber zweifellos nicht klar.

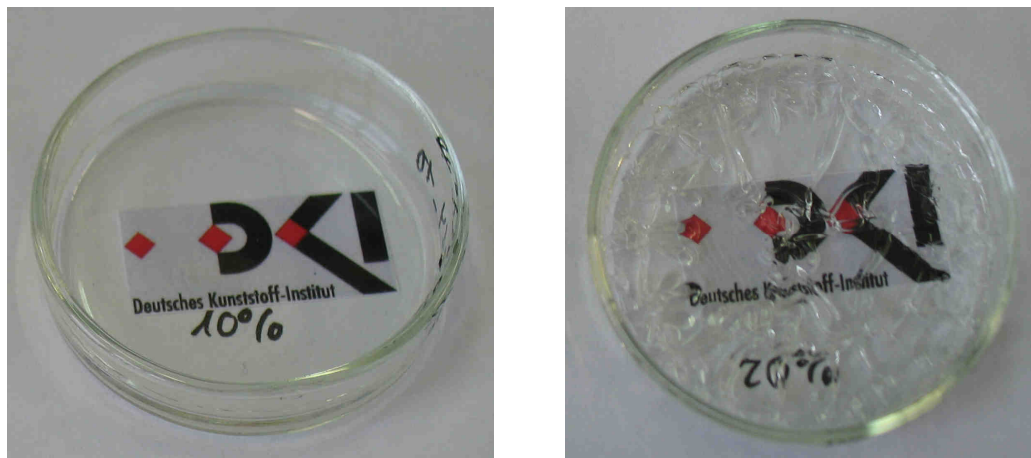
Abb. 7.19.
Trübes Zwischenstadium
beim Trocknen der
GDL-PEI-Lösung



Dies bot folgende Interpretation an: Jede Vernetzung beginnt zuerst in nano- oder mikroskaligen Clustern. In verdünnten Lösungen sind diese weit voneinander entfernt, weshalb die Vernetzung vor allem innerhalb der Cluster und kaum zwischen ihnen fortschreitet. Im GDL-PEI-System ist zu vermuten, dass diese lokalen Vernetzungscluster zwischenzeitlich ausfallen. Beim Abtrocknen homogenisierte sich das System dann wieder, ohne allerdings ein durchgängiges Netzwerk aufzubauen, weshalb es noch auflösbar war.

Darauf wurden Filme aus GDL-PEI-Lösungen mit höheren Anfangskonzentrationen $c(t=0) > c^*$ (FG = 35 g/L) gegossen, bei denen die vernetzende Aminolyse von vorn herein im konzentrierteren Zustand ablief. Beim Trocknen dieser Lösung trat die Zwischentrübung nicht auf. In Abb. 7.20 werden die entstandenen Filme gezeigt,

überschichtet mit Wasser. Der Film aus einer Lösung mit dem Feststoffgehalt $FG = 100 \text{ g/L}$ löste sich in Wasser noch auf (Abb. 7.20a), der Film aus einer Lösung mit $FG = 200 \text{ g/L}$ wurde unter Wasser gequollen (Abb. 7.20b).



a *b*
Abb. 7.20. GDL-PEI-Filme aus verschiedenen konzentrierten Lösungen, mit Wasser überschichtet:
(a) Lösung mit $c_E(t=0) = 0.35 \text{ mol/L}$ ($FG = 100 \text{ g/L}$), Film aufgelöst,
(b) Lösung mit $c_E(t=0) = 0.70 \text{ mol/L}$ ($FG = 200 \text{ g/L}$), Film gequollen

Homogen vernetzte GDL-PEI-Filme gelangen somit, wenn sie aus konzentrierten Lösungen gegossen werden. Dies erklärt sich nach der genannten Interpretation des Vernetzungsmechanismus wie folgt: Die anfangs entstehenden, vernetzten Nanocluster liegen in einer konzentrierten Lösung viel dichter beieinander als in einer verdünnten. Die Vernetzung kann deshalb von einem Cluster zum nächsten übergreifen, wodurch ein makroskopisches Netzwerk entsteht.

7.2 Filme aus Pasten

Bei Klebern und Lacken stellt sich immer die Frage, ob man von Lösungen ausgehen soll oder vom unverdünnten Eduktgemisch. Das flüssige DET ließ sich ohne Lösemittel homogen mit dem ebenfalls flüssigen PEI-0.8 vermischen. Ein stöchiometrisches Gemisch wurde mit einer Rakel als Schicht auf Glas aufgetragen. Die Aminolyse lief in ihr bei Raumtemperatur in 2 d genau nach der Umsatzkurve in Abb. 7.13 ab, bei 60°C sogar schon in 10 h. Die ausgehärtete Schicht in Abb. 7.21 ist transparent wie der Film in Abb. 7.14, aber weniger glatt.

*Abb. 7.21.
Vernetzte Rakelschicht
aus einer DET-PEI-Paste*



Eine entsprechende Schicht aus einer GDL-PEI-Paste gelang nicht. Das verklumpte Produkt des Vermischens ist in Abb. 7.22 zu sehen. Das Gemisch wurde beim Anrühren der Paste wegen überschneller Reaktion sofort heiß. Die GDL-Körner wurden dabei offenbar sofort von einer vernetzten Amidschicht überzogen, die eine weitere Reaktion unterband.

*Abb. 7.22.
Verklumpte GDL-PEI-Paste*

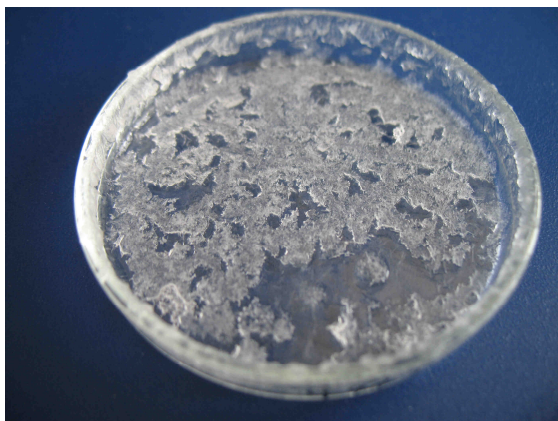


Bei Klebern und Lacken wird zwischen ein- (1K) und zweikomponentigen (2K) Systemen unterschieden. Bei den 1K-Systemen kann die Lösung oder Paste, aus der das Produkt entsteht, lange ohne Veränderungen gelagert werden, bevor sich bei der Applikation die Kleb- oder Lackschicht bildet. Bei 2K-Systemen dürfen die Komponenten dagegen erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden, weil die Reaktion sonst schon in der Lösung oder Paste abläuft. Die Lösungen im vorigen und die DET-PEI-Paste in diesem Abschnitt sind 2K-Systeme, die beim Lagern vorzeitig ausreagieren würden.

In der Praxis sind aber möglichst 1K-Systeme erwünscht. Reaktive Gemische können stabil gehalten werden, wenn die Reaktion nur mit einem externen Stimulus

anlaufen kann, der erst bei der Applikation dazukommt, zum Beispiel Sauerstoff oder Wasser. Solche Gemische können aber auch stabil bleiben, wenn sie aus einer festen und einer flüssigen Komponente bestehen, die sich nicht miteinander mischen. Wenn der Schmelzpunkt der festen Komponente niedrig liegt, kann die Reaktion bei der Applikation durch mäßiges Erwärmen ausgelöst werden.

Dieser Zustand ließ sich mit dem isopropylidengeschützten Schleimdiester IPS (Abb. 7.1) realisieren. Wegen der für Schleimsäurederivate charakteristischen Unlöslichkeit löste sich ein Pulver des festen IPS im PEI-0.8 nicht. In Abb. 7.23a ist zu sehen, dass die Pulverkörner des IPS vom PEI zwar durchdrungen wurden, wobei das Gemisch verklumpte, sie aber nicht aufgelöst wurden. In diesem heterogenen Zustand blieb die Paste wochenlang stabil. Über seinem Schmelzpunkt von 78 °C löste sich das IPS aber im PEI-0.8. Bei 80 °C entstand deshalb aus einer stöchiometrischen Paste in 2 h der in Abb. 7.23b gezeigte, homogene Film, der von Wasser gequollen wurde.



a



b

Abb. 7.23. IPS-PEI: (a) Paste, (b) transparenter Film

Zusammenfassend ist festzustellen, dass aus DET-PEI-Lösungen und -Pasten sowie aus GDL-PEI-Lösungen mit dem 2K-Verfahren homogene, vernetzte Filme präpariert werden konnten. Die GDL-PEI-Lösungen vernetzten schneller, mussten deshalb allerdings sehr kurz vor der Applikation hergestellt werden, um eine vorzeitige Reaktion zu vermeiden. Die IPS-PEI-Pasten erlaubten die Filmpräparation mit dem 1K-Verfahren.

Die ungefähre chemische Struktur dieser Filme ist in Abb. 7.24 angegeben. Die Molmassen zeigen, dass in den Netzwerken die Zuckersäurekomponenten überwiegen.

Diese Netzwerke sind somit gut bioabbaubar und sollten deshalb praktische Anwendungen finden. Die Zuckersäuren und auch das Amin sind allerdings hochpolar, weshalb auch die stark vernetzten Filme in Wasser quollen. Dies schränkt die Anwendungsfelder ein, kann aber auch genutzt werden. Denkbar sind zum Beispiel Membranen, die im gequollenen Zustand wasser- und luftpermeabel sind.

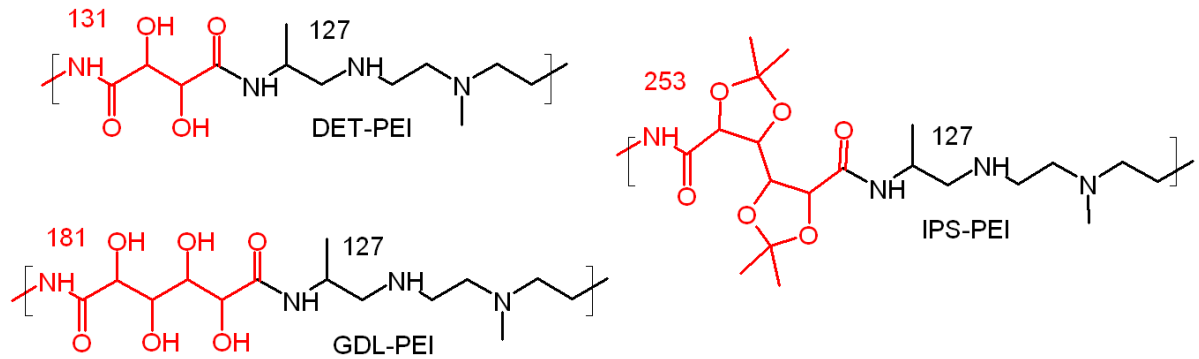


Abb. 7.24. Bausteine der Netzwerke mit Molmassen pro Zuckersäure- und primärer Aminoereinheit

7.3 Hydrogele

Die Arsäureester empfehlen sich wegen ihrer Biobasis besonders für Produkte, die mit dem Menschen in Kontakt kommen. Deshalb wurden auch Netzwerke konzipiert, die als Wasseradsorber oder als Verdicker dienen können.

Die Filme im vorigen Abschnitt erreichten Quellgrade

$$Q = \frac{m_{nass}}{m_{trocken}} \quad (7.9)$$

mit $Q < 2$. Bei Hydrogelen sind aber viel größere Quellgrade erwünscht. Dafür muss ihre Netzwerkstruktur gemäß Abb. 7.2 aus langen, ionischen Ketten mit wenigen Netzknoten aufgebaut werden. Deshalb wurden die langkettigen Polyamine Polyethylenimin PEI-25 (BASF) und das Polyallylaminhydrochlorid PAH-160 (Sigma Aldrich) mit Molmassen von 25 kDa und 160 kDa eingesetzt. Verschiedene Vernetzungsgrade wurden über das Amin:Ester-Verhältnis (Gl. 7.1) eingestellt, wobei der Vernetzer GDL stets im Unterschuss vorlag ($R_N > 1$). Die freien Aminofunktionen wurden auf ein Amin-Ammonium-Gemisch von 25:75 eingestellt. Die ungefähren



GDL-PEI-25 mit $R_N = 5$ und GDL-PAH-160 mit $R_N = 10$

Die Quellgrade und Gelanteile der GDL-PEI- und GDL-PAH-Hydrogele werden in Abb. 7.26 gezeigt. Erwartungsgemäß intensivierte ein hoher Aminoüberschuss R_N , der einer geringen Netzwerkdichte entspricht, die Quellung (Abb. 7.26a). Die stark quellenden GDL-PEI-Produkte bestanden aber leider nur noch zum kleinen Anteil aus Gel, ein Großteil wurde aufgelöst. Die GDL-PAH-Gele waren erheblich stabiler (Abb. 7.26b und Abb. 7.27). Maximal wurde ein Quellgrad von $Q = 90$ bei 60 Gew.-% Gelanteil erreicht.

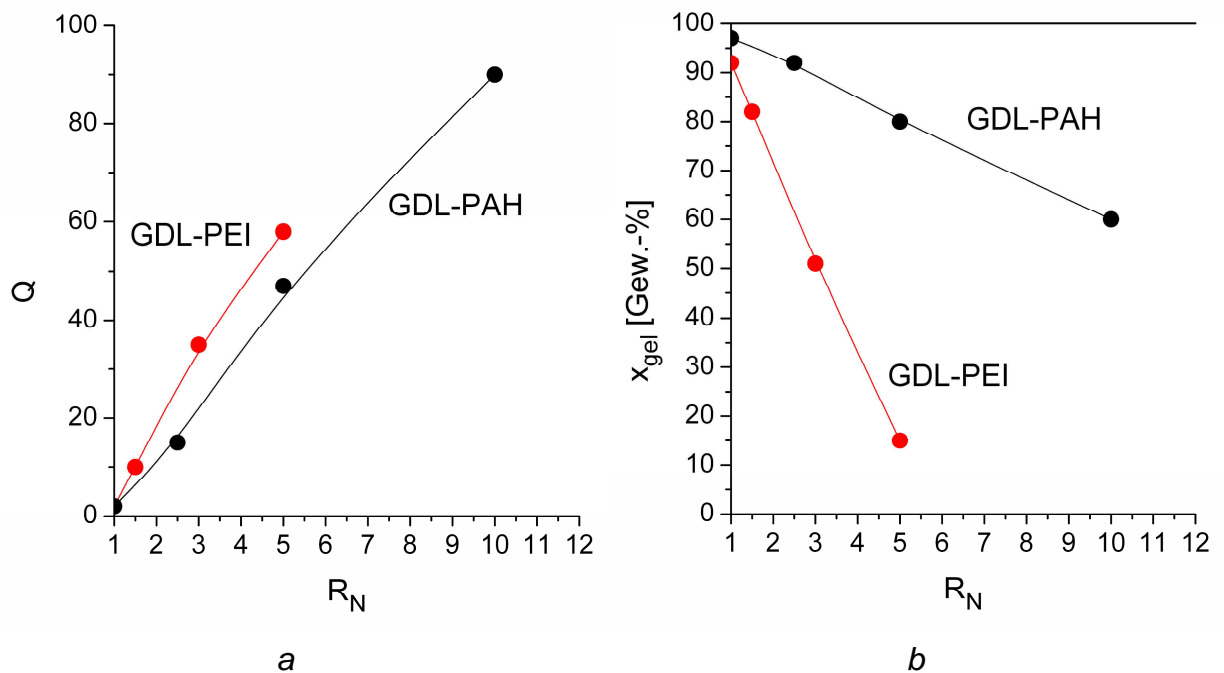
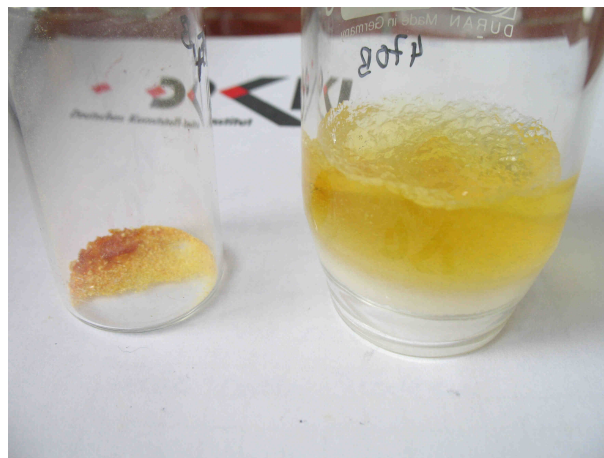


Abb. 7.26. Hydrogele GDL-PEI und GDL-PAH: (a) Quellgrad, (b) Gelanteil

Abb. 7.27.
Trockenes und gequollenes
GDL-PAH-Hydrogel ($R_N=5$)



Ein so schnelles Absinken des Gelanteils war nicht erwartet worden. Nach Gl. 7.7 sollte der Anteil der GDL-Moleküle, die im GDL-PAH-System beidseitig amidiert sind und somit als Netzbrücken fungieren, gegeben sein durch

$$x_{AA} = p_{end}^2 = 36\% \quad (7.10)$$

wobei nach Abb. 6.4 $p_{end} = 60\%$ anzunehmen ist.

Die Zahl n_N der Aminofunktionen in den PAH-Ketten ergibt mit der zahlenmittleren Molmasse des PAH von $M_n = 53$ kDa, der Monomermasse von $M_{mono} = 93$ und dem Amingehalt des Amin-Ammonium-Gemischs von 25:75 (Gl. 7.8):

$$n_{AA} = x_{AA} n_N = x_{AA} \frac{M_n}{4M_{mono} R_N} \cong 50 \quad (7.11)$$

Jede PAH-Kette trägt bei $R_N=1$ somit 50 Netzbrücken. Mit zunehmendem R_N reduzieren sich die Netzbrücken, für $R_N=10$ trägt jede PAH-Kette nur noch fünf.

Mit einem maximalen Quellgrad um 10^2 können diese Hydrogele nicht mit kommerziellen Superadsorbern aus anionischen Polyacrylsäuren konkurrieren, deren Quellgrade im Bereich von $Q \geq 10^3$ liegen^[62]. Die zuckerbasierten Hydrogele empfehlen sich aber wegen ihrer Bioabbaubarkeit^[25] und der Möglichkeit, sie vor Ort aus Monomeren aufzubauen, wogegen die kommerziellen Hydrogele stets vorgefertigt sind. Einsätze in Hygieneartikeln, der Kosmetik und Medizin bieten sich an, aber auch in der Landwirtschaft, der Verpackungsindustrie und eventuell auch in der Bauchemie als gelierende Wassersperren.

8 Derivate mit zweierlei Substituenten

Abgesehen von der Konfiguration ihrer Hydroxyfunktionen sind die Arsäuren symmetrisch. Von Interesse war, ob man aus ihnen dennoch asymmetrische Derivate erzeugen kann, die zwei verschiedene Substituenten tragen, die die Chemie der Arsäuren noch erheblich bereichern können.

Dazu gab es zwei Alternativen. Erstens entstehen aus den Säuren asymmetrische Lactone (Abb. 8.1). Bei der Schleimsäure, die nur einseitig lactonisieren kann, sind das Esterlacton und das Salzlacton von Interesse (Abb. 8.1a) und bei der Glucarsäure das beidseitig zyklisierte Dilacton (Abb. 8.1b), das trotz symmetrisch wirkender Formel asymmetrisch gebaut ist (Abb. 3.7). Die Asymmetrie birgt das Potential von Aminolysen mit zwei verschiedenen Aminen. Vom Esterlacton und dem Dilacton wurde allerdings schon bewiesen, dass die beiden Carboxygruppen fast gleich reaktiv sind (Abb. 5.1). Beim Salzlacton sind beide aber zweifellos unterschiedlich reaktiv. Seine Reaktionen werden in Kap. 8.1 diskutiert.

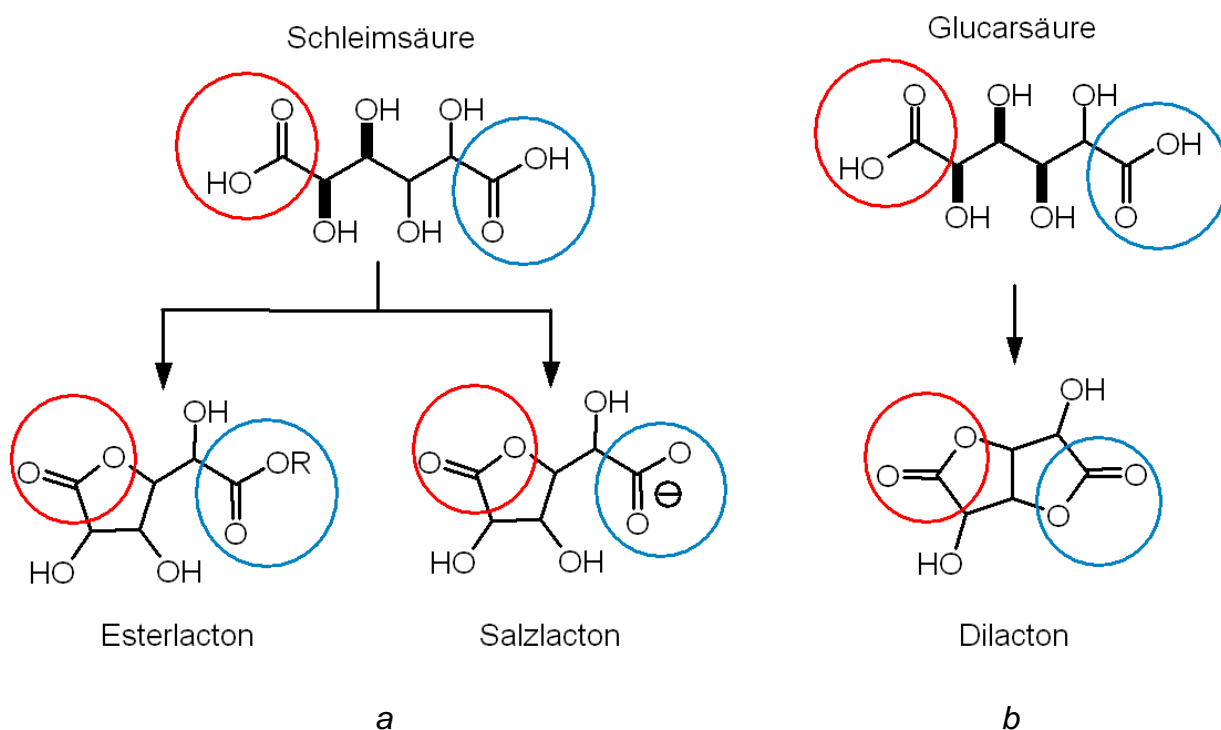


Abb. 8.1. Routen zu asymmetrischen Derivaten der Zuckersäuren

Zweitens können Zuckersäurederivate mit zweierlei Substituenten naturgemäß auch entstehen, wenn die Hydroxyfunktionen einbezogen werden (Abb. 8.2). Ihretwegen

sind alle Zuckersäuren intrinsisch doppelt funktionell. Allerdings tragen die meisten wie die Diester (Abb. 8.2a) zu viele Hydroxyfunktionen, weshalb die Reaktionen kaum kontrolliert auf eine oder zwei davon beschränkt werden können. Die Ausnahme ist aber das Glucarodilacton, dass mit je zwei Carboxy- und Hydroxyfunktionen strikt doppelt bifunktionell ist (Abb. 8.2b). Es wird in Kap. 8.2 diskutiert.

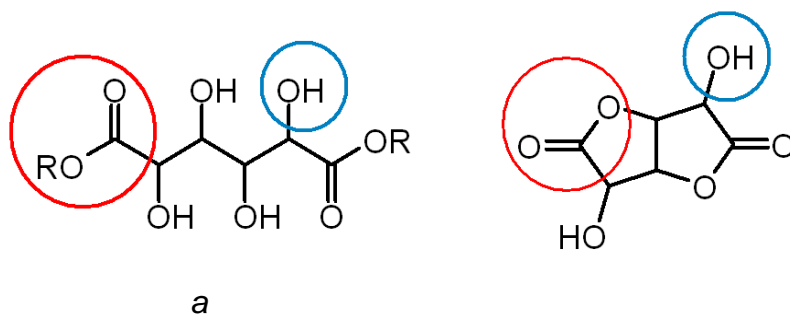


Abb. 8.2. Reaktive Carboxy- und Hydroxyfunktionen in Zuckersäurederivaten

8.1 Schleimsalzlacton

In Abb. 8.3 ist die Synthese eines Esteramids aus dem Schleimsalzlacton dargestellt.

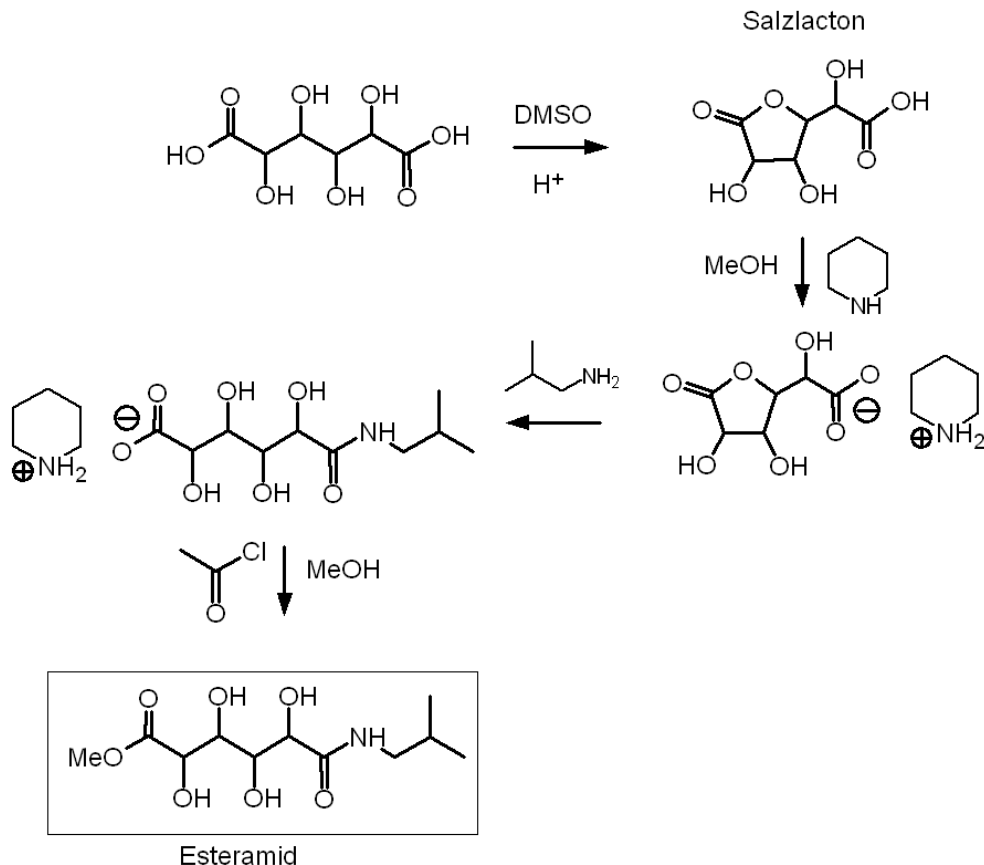
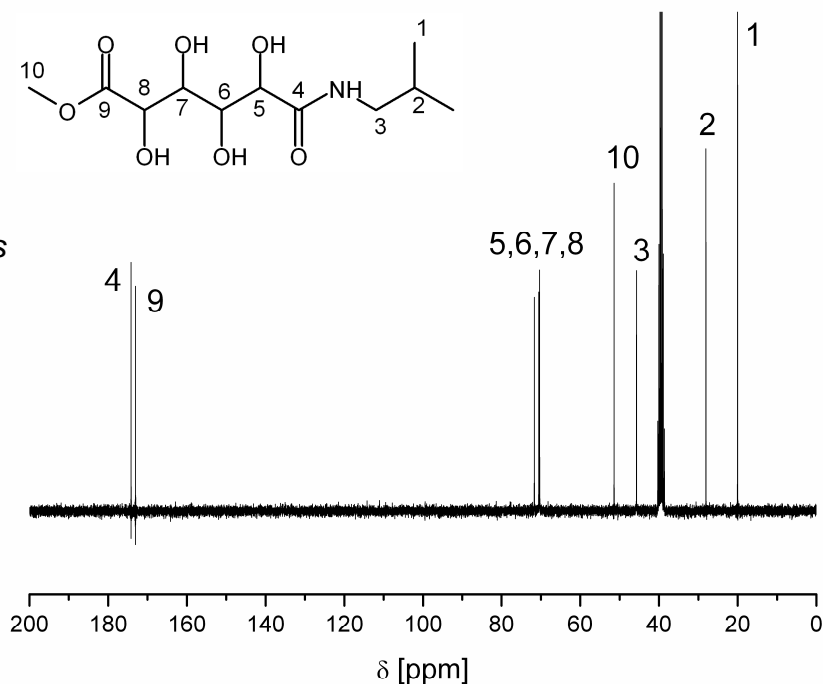


Abb. 8.3. Synthese eines Esteramids über das Schleimsalzlacton

In saurem DMSO ging die Schleimsäure bei Raumtemperatur vollständig in das lösliche Säurelacton über, das nach Abziehen des Lösemittels als Sirup gewonnen wurde. Nach einem Lösemittelwechsel zu Methanol wurde aus dem Säurelacton dann mit Piperidin als starker Base das Ammoniumsalz erzeugt. Dieses fiel nach mehreren Minuten als unlösliche Verbindung aus. Bevor dies eintrat, wurde deshalb sofort das Amin zugegeben, das dann zum Salzamid reagierte, das als Feststoff ausfiel.

Die inerte Salzfunktion konnte reaktiviert werden: Mit Acetylchlorid entstand in Methanol der Methylester, so dass das asymmetrische, einseitig noch reaktive Esteramid gebildet wurde (Abb. 8.4). Ebenso wurden Esteramide mit Hexyl- und Dodecylamin synthetisiert.

Abb. 8.4.
 ^{13}C -NMR-Spektrum
des Isobutylamidmethylesters
der Schleimsäure



Mit primären Aminen reagierten die Esteramide ebenso wie die Schleimdiester. Die Aminolysen konnte aber wegen ihrer ausgeprägten Unlöslichkeit nur in extremer Verdünnung analysiert werden. Auf die Standardkonzentration umgerechnet gleicht die Umsatzkurve in Abb. 8.5 der entsprechenden in Abb. 5.12.

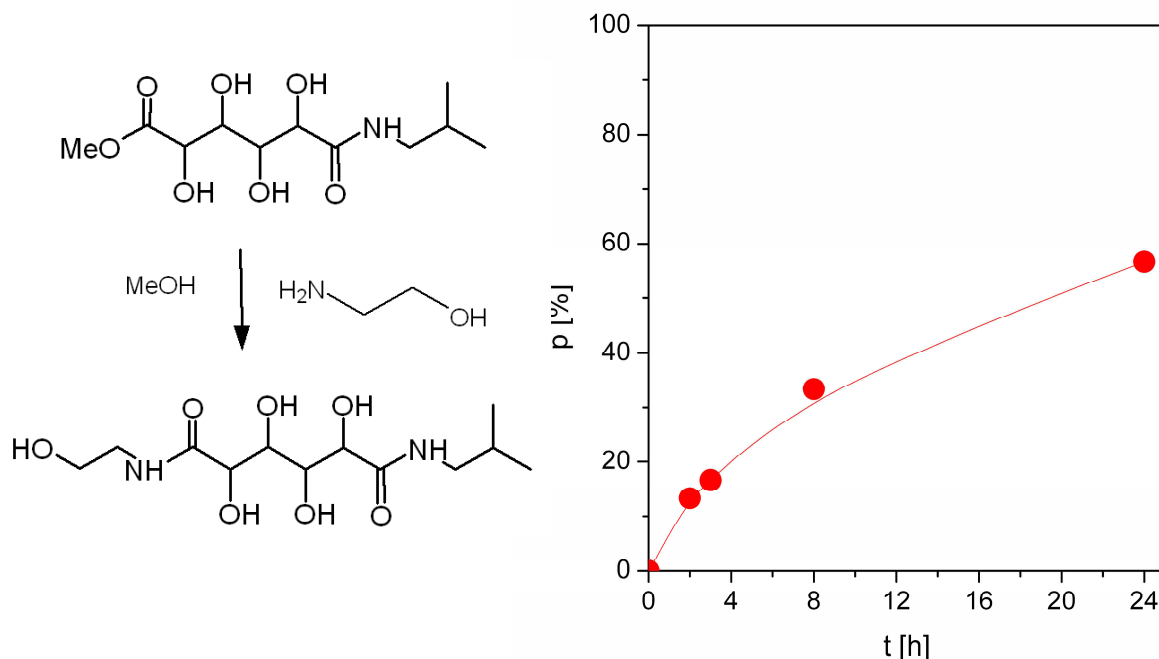


Abb. 8.5. Umsatz der Aminolyse des Isobutylamidmethylesters mit Ethanolamin aus Abb. 8.4 in MeOH bei 60°C und $c(t=0) = 0.015 \text{ mol/L}$

Auch entsprechende Esteramide der Glucarsäure wurden hergestellt. Das Glucarsäure-1,4-lacton konnte gekauft werden, allerdings um den hohen Preis von 60 €/kg (Sigma Aldrich). Dieser erklärt sich daraus, dass dieses Lacton aus dem in Abb. 3.6 dargestellten Ester-Lacton-Gemisch isoliert werden muss.

Auf der Suche nach einer preiswerten Synthese wurde das Glucarodilacton als Basis gewählt. In Wasser entstand aus ihm bei Zugabe von Natronlauge überraschenderweise nur ein einziges Salzlacton und kein Gemisch aus Mono- und Disalzen. Dieses Salz fiel aber aus und ließ sich dann in keinem Lösemittel wieder aufnehmen. Deshalb wurden die Versuche aufgegeben.

Verbrückte Zuckerester der Schleimsäure wurden nach dem Verfahren in Abb. 8.3 mit den Diaminen Hexamethyldiamin und Poly-THF-Amin 1700, einer aminterminierten Polyetherkette der Molmasse 1.7 kDa, hergestellt (Abb. 8.6).

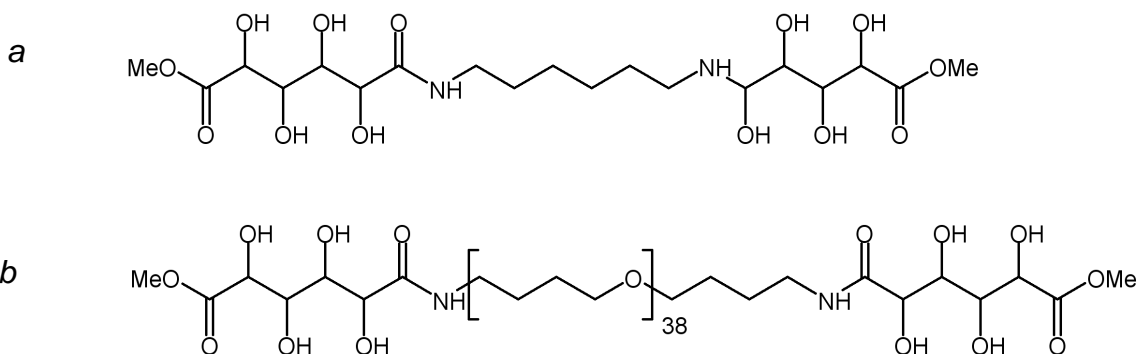


Abb. 8.6. Verbrückte Zuckerdier mit (a) einer Hexamethylen-,
(b) einer Poly-THF-Diamin-Brücke

Solche verbrückten Diester können sehr variabel gestaltet werden. Sie stellen deshalb Bausteine dar, mit denen die Polarität und Quellbarkeit ebenso wie die Konsistenz und Medienresistenz von Netzwerken gesteuert werden kann. Der mit Poly-THF verbrückte Diester war ein gut in Methanol und THF löslicher Sirup, der hexamethylenverbrückte war durchweg schlecht löslich.

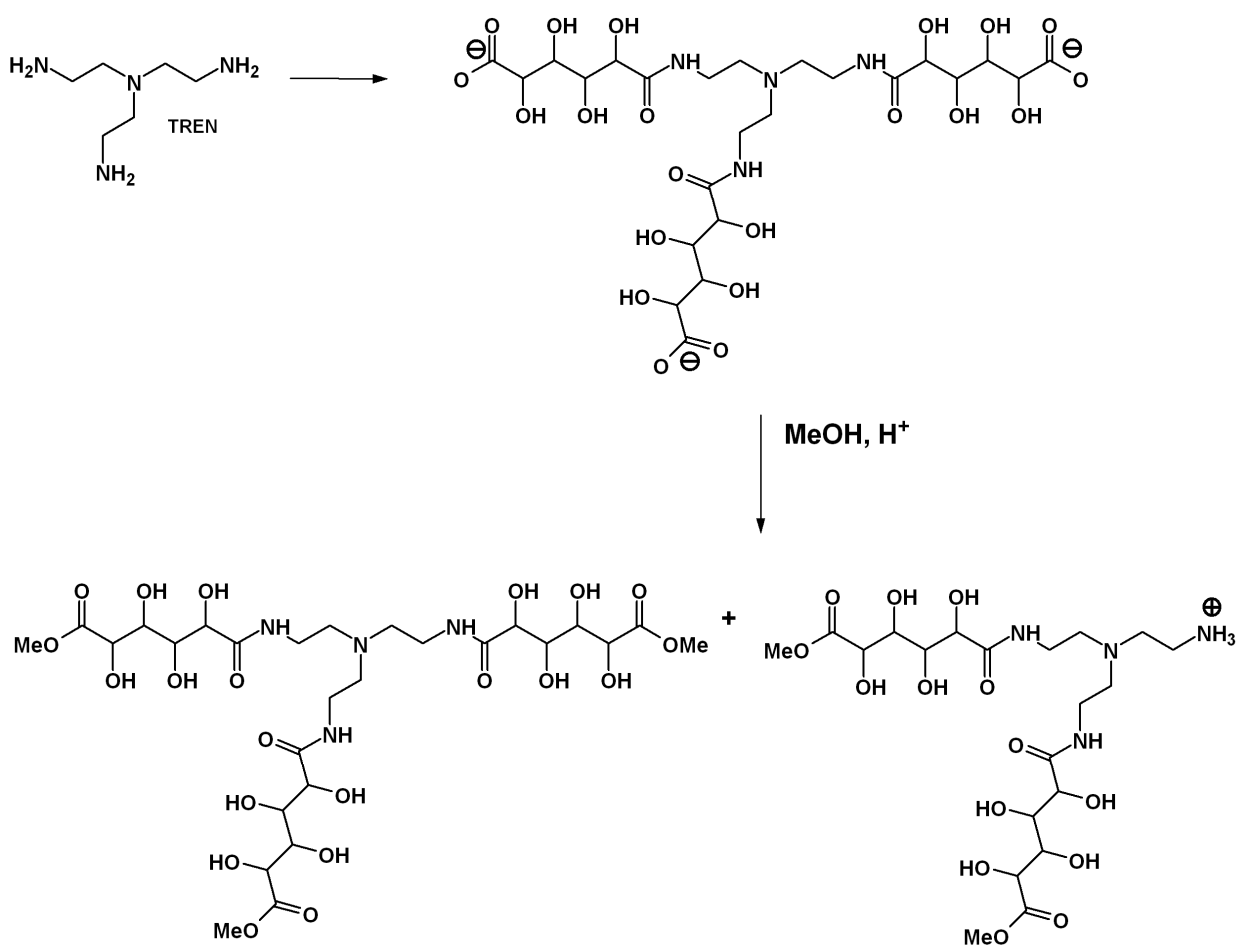


Abb. 8.7. Triesterstern aus dem Trisalzstern mit teilweisem Abbau

Ebenfalls nach Abb. 8.3 wurde versucht, mit dem Sternamin Tris-2-aminoethylamin (TREN) den Esterstern in Abb. 8.7 als Baustein von Netzwerken zu synthetisieren. Das Tris-Salzamid gelang, bei der folgenden Veresterung zum Tris-Esteramid wurden die Arme des Sterns aber teilweise wieder durch Verseifung abgespalten.

8.2 Glucarodilacton

Der Strategie in Abb. 8.2b folgend wurde das Glucarodilacton mit Urethan- und Amidfunktionen bestückt. In der ersten Stufe wurden die beiden Hydroxyfunktionen nach Abb. 8.8 mit Toluol- (TDI) oder Hexamethylendiisocyanat (HDI) umgesetzt. Oligomere Urethane mit Molmassen bis 2.5 kDa entstanden, die bei ≤ 1 kDa in THF löslich waren.

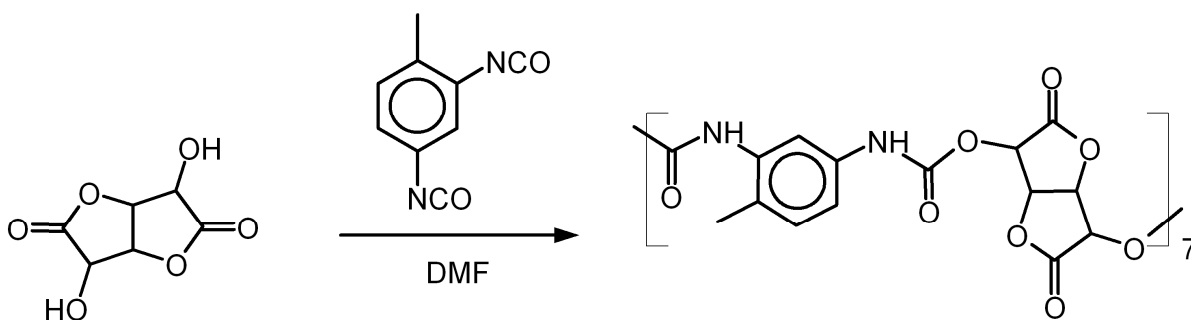


Abb. 8.8. Oligourethan aus Glucaodilacton und Toluoldiisocyanat

Die Lactongruppen sind in diesen Produkten noch erhalten. Das HDI-Polyurethan wurde deshalb an ihnen mit dem unpolaren Poly-THF-Diamin aus Abb. 8.6b aminolysiert, so dass nach Abb. 8.9 ein Urethanamid-Netzwerk entstand. Aus diesem wurde aus THF der transparente Film in Abb. 8.10 gegossen.

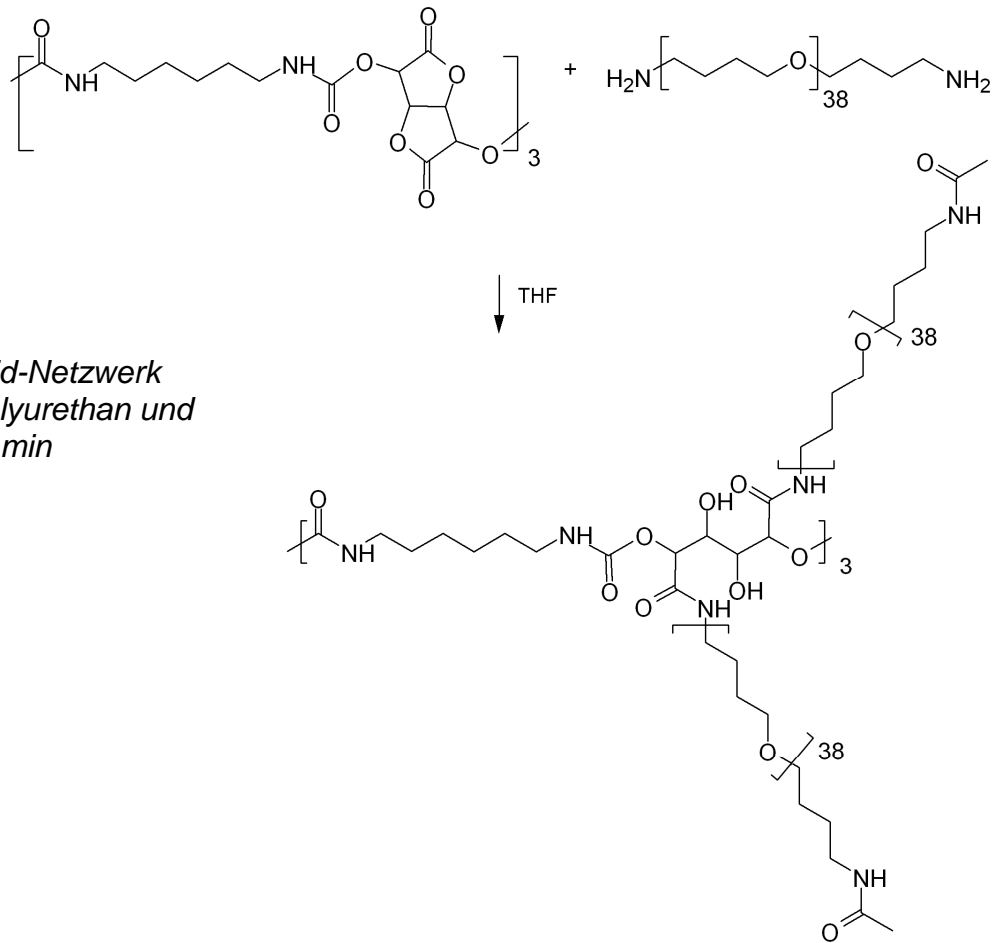


Abb. 8.9.
Urethanamid-Netzwerk
aus HDI-Polyurethan und
Poly-THF-Amin

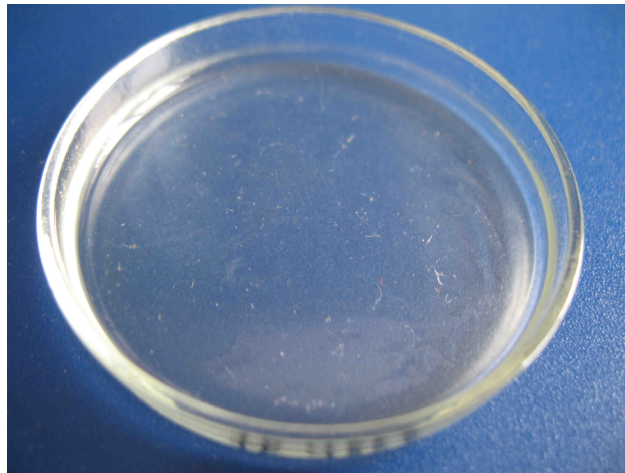


Abb. 8.10.
Film aus dem
Urethanamid-Netzwerk
aus Abb. 8.9

Diese Netzwerke stellen eine Alternative zu literaturbekannten Netzwerken aus Di- und Triisocyanaten und dem Glucarodilacton als Diolkomponente dar, die in Drug-Delivery-Systemen eingesetzt wurden^[55-59].

9 Zusammenfassung

Die Energiebasis der modernen Welt verschiebt sich in den letzten Jahren stetig zu erneuerbaren Energiequellen wie Wasser, Sonnenlicht, Wind und Biomasse. Die Biomasse dient nicht nur als Energie-, sondern auch als Chemiebasis. Sie besteht größtenteils aus Polysacchariden, vor allem aus Cellulose, Chitin, Pektin und Stärke. Derzeit wird eine moderne Bioraffinerie der bei weitem vorherrschenden Cellulose mit dem Ziel entwickelt, Bioethanol als Ersatz des Petrobenzins bereitzustellen. Wenn diese politisch gewünschte Revolution des Energiemarkts einsetzt, werden auch andere Biochemikalien konkurrenzfähig werden, nicht nur die aus der Cellulose, sondern auch solche aus anderen Polysacchariden. Zucker und Zuckerderivate, die heute noch teuer sind, können aus einer ausgereiften Bioraffinerie kommend zukünftig preiswerte Basischemikalien werden.

Zu dieser Basis werden auch die Arsäuren der Glucose und Galactose zählen. Diese Arbeit wurde auf Anfrage von mehreren Firmen begonnen und in Kooperation mit zwei Firmen durchgeführt. In sehr verschiedenen Branchen von der Klebstoff-, Lack- und Beschichtungsindustrie bis zu der Nahrungsmittel-, Kosmetik, Hygiene- und Pharmaindustrie wird derzeit intensiv nach hochreaktiven und dennoch unbedenklichen chemischen Bausteinen für Polymere und Netzwerke gesucht. Diese sollen die konventionellen Bausteine ersetzen können, die in den letzten Jahren als bedenklich, nicht abbaubar oder sogar toxisch eingestuft wurden. Die Zuckerderivate bieten sich als solche biobasierte Ersatzstoffe an.

Die Chemie der Arsäuren war bisher nur lückenhaft bekannt. Deshalb wurden in dieser Arbeit ihre Grundreaktionen, die Hydrolyse, Umesterung und Lactonisierung sowie insbesondere die Aminolyse ihrer Ester und -lactone in Modellsystemen und polymeren Netzwerken erstmals systematisch charakterisiert. Darauf aufbauend wurden kalthärtende Netzwerke mit Arsäurekomponenten hergestellt.

Aus den Arsäuren wurden in Alkoholen Ester und Esterlactone, in polar aprotischen Medien Säurelactone und in Wasser Salze hergestellt. Neben diesen Reaktionen an den Carboxygruppen wurden zudem die Hydroxygruppen einzelner Zuckerester mit Urethangruppen funktionalisiert.

Die Zuckerester und -lactone wurden dann als Edukte für die Aminolyse eingesetzt. Diese Aminolyse wurde kinetisch vermessen, in Methanol mit Titration und in DMSO mit GPC. Die Reaktion der Zuckerderivate mit einfachen Aminen zu den Amiden benötigte bei Raumtemperatur in verdünnter Lösung nur wenige Stunden und in konzentrierten Lösungen sogar nur wenige Minuten, sodass sie in kalthärtenden Systemen eingesetzt werden können.

In Wasser entstanden bei der Aminolyse Gemische aus den Ammoniumsalzen und den Amiden, sodass Wasser als Lösungsmittel für die Filmsysteme nicht in Frage kam. Verdünnt in Wasser wurden die Zuckerester instantan ganz zum Salz verseift. In konzentrierten Wasserlösungen oder in Wasser-Alkohol-Gemischen entstand aber auch das Amid, oft sogar als Hauptprodukt. Diese Versuche bewiesen überraschenderweise, dass die Amidbildung in Wasser intrinsisch gegenüber der Salzbildung begünstigt ist.

Zur Aufklärung des Mechanismus der extrem schnellen Aminolyse wurden auch andere Hydroxysäureester analysiert. Mit zunehmender Zahl der Hydroxyfunktionen im Ester wurde die Aminolyse immer schneller. Eine einfache mechanistische Deutung mit intramolekularen Übergangszuständen oder intermolekularen Komplexen gelang jedoch nicht. Einschlägige Computersimulationen sind derzeit noch nicht abgeschlossen.

Auch die Aminokomponente wurde variiert. Primäre Amine reagierten schnell und vollständig, sekundäre dagegen langsamer und vor allem unvollständig. Ihre Aminolyse war reversibel, weshalb aus ihnen bei Raumtemperatur hydrolysierbare Amide hergestellt werden konnten. Mit Di- und Triaminen war die Aminolyse sekundenschnell. Dies ist mit gängigen Estern wie den Adipinestern zu vergleichen, die bei Raumtemperatur für die Aminolyse mehrere Wochen brauchen.

Aus den Zuckersäureestern wurden mit Oligoaminen hochvernetzte Filme hergestellt. Die Kinetik der Vernetzung in Lösungen und Pasten wurde charakterisiert. Diese Präparate sind als biobasierte Kleber und Lacke sowie als Substrate für Biopräparate und Pharmaka von Interesse. Desweiteren wurden aus den Zuckerestern Netzwerke mit langkettigen Polyaminen hergestellt, die sich für Hydrogele als bioabbaubare Absorber und als Verdicker eignen.

Abschließend wurden die strukturell symmetrischen Diester in ein Salzlacton umgewandelt, das über eine reaktive und eine inerte Carboxyfunktion verfügt. Mit diesem asymmetrischen Salzlacton gelang die einseitige Anbindung der Zuckerester. Nach Reaktivierung der Salzfunktion konnten deshalb asymmetrische Diamide synthetisiert werden, die zwei verschiedene Aminosubstituenten trugen. Damit wurde die Basis der Arsäurechemie nochmals verbreitert.

Das systematische Studium der Reaktivität der Arsäuren und vor allem ihrer Ester und Lactone ließ ein enormes Potential als biobasierte Polymer- und Netzwerk-Bausteine erkennen. Die Arsäuren werden sicher zu den vielseitigsten Molekülen einer zukünftigen biobasierten Chemie zählen.

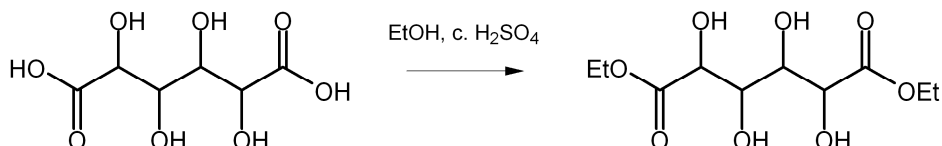
10 Experimente

10.1 Synthesen

Alle verwendeten Chemikalien wurden von BASF, Merck/VWR und Sigma-Aldrich bezogen und ohne vorherige Aufarbeitung verwendet. Wurden Chemikalien getrocknet oder gereinigt, ist dies explizit aufgeführt.

10.1.2 Synthesen auf Basis der Galactarsäure

Galactarsäurediethylester

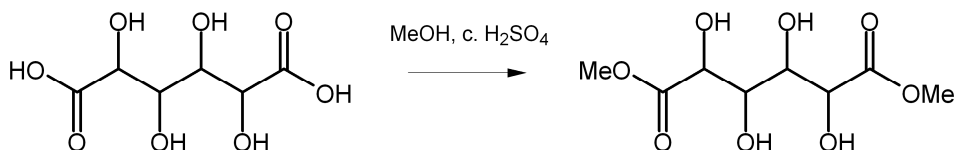


In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[63] wurde in einem 1L-Dreihalskolben mit Magnetrührstab 25 g Schleimsäure (119 mmol) in 600 mL Ethanol vorgelegt und konzentrierte Schwefelsäure (2 mL) über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Dann wurde die Reaktionslösung 24 h unter Reflux gerührt. Danach wurde die noch heiße Lösung filtriert und abgekühlt. Es fiel ein nadeliger, weißer Feststoff aus, der abgesaugt und getrocknet wurde (19.5 g, 78 % Ausbeute, Smp. 163 °C).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): 4.83 (d, 7.88 Hz, 1H), 4.79 (dd, 2.52, 5.99, 1H), 4.3 (d, 7.88 Hz, 1H), 4.12 (m, 2H), 3.79 (m, 1H), 1.21 (t, 7.25 Hz, 3H) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): 173.99, 71.61, 70.55, 60.48, 14.54 ppm.

Galactarsäuredimethylester

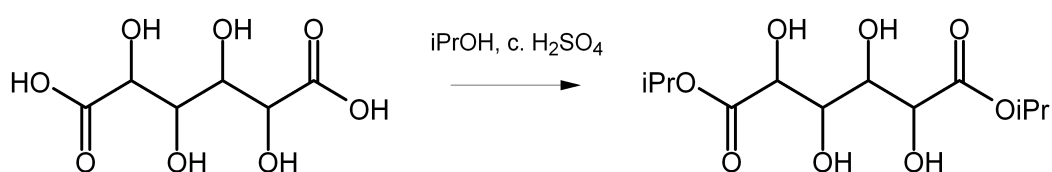


Die Synthese wurde analog zu der des Diethylesters durchgeführt, lediglich der Alkohol wurde gegen Methanol ausgetauscht. Als Produkt fiel ein weißer Feststoff aus, der abgesaugt und getrocknet wurde (17.84 g, 63 % Ausbeute, Smp. 128 °C).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 4.9 (d, 8.31 Hz, 1H), 4.80 (dd, 2.64, 6.04, 1H), 4.31 (d, 7.93 Hz, 1H), 3.79 (m, 1H), 3.63 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 173.85, 71.12, 70.22, 51.4 ppm.

Galactarsäurediisopropylester

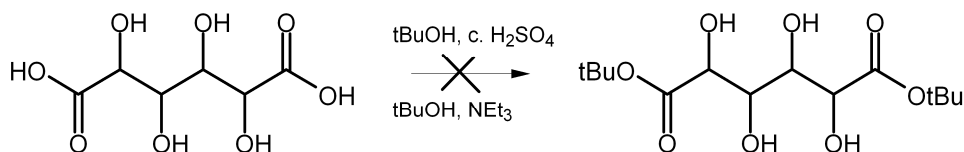


Die Synthese wurde analog zu der des Diethylesters durchgeführt, lediglich der Alkohol wurde gegen Isopropanol ausgetauscht. Beim Abkühlen des Filtrats fiel hier nur wenig weißer, blättchenartiger Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und als Schleimsäurediisopropyldiester identifiziert. Das erhaltene Filtrat wurde danach am Rotationsverdampfer etwa zur Hälfte eingengt um die Konzentration des Diesters zu erhöhen und ihn weiter zum Ausfallen zu zwingen. Oft wurde zur Hälfte eingengt, wobei über Nacht 21.4 g (76.5 % Ausbeute, Smp. 120 °C) des Produkts ausfielen.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 4.93 (m, 1H), 4.27 (s, 1H), 3.76 (s, 1H), 1.20 (d, 6.04 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 173.12, 71.26, 70.11, 67.52, 21.63 ppm.

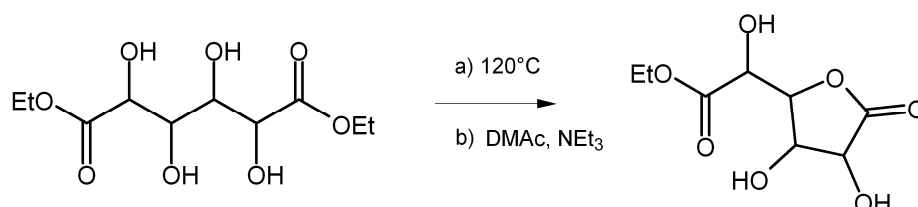
Galactarsäureditertbutylester



Die Synthese wurde analog zu der des Diethylesters durchgeführt, lediglich der Alkohol wurde gegen tert-Butanol ausgetauscht. Die Veresterung gelang aber nicht, da sich das tert-Butanol im sauren Milieu unter Abspaltung von Wasser als Isobuten

abspaltete. Auch die basische Katalyse mit Triethylamin und das Umestern aus dem Schleimsäurediethylester gelangen nicht.

Galactarsäure 3,6-lactonethylester

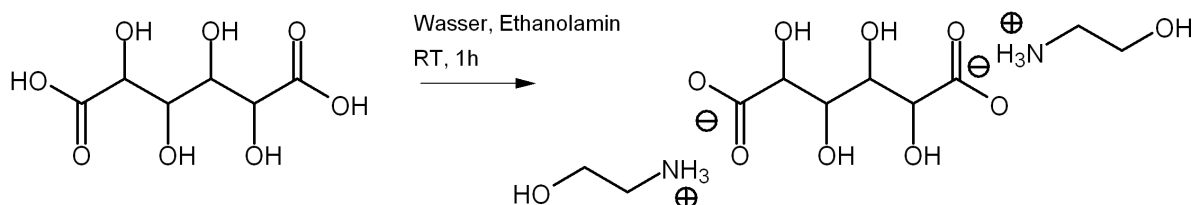


Das Rohprodukt kann auf zwei Wegen erhalten werden. Zum einen wurden 2 g (7.5 mmol) des rohen, nicht umkristallisierten Schleimsäurediethylester bei 120 °C solange erhitzt, bis er schmolz und sich ein hellgelber Sirup bildete. Zum anderen wurde 2 g Schleimsäurediethylester (7.5 mmol) in DMAc mit einem Zusatz von Triethylamin als Katalysator bei 60 °C über Nacht gerührt und dann die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer zu einem hellgelben Sirup eingengt. In beiden Fällen lag nun eine Mischung aus Lacton und Diester vor. Der Sirup wurde in Anlehnung an Literaturvorschrift^[64] in 50 mL Ethanol aufgenommen und der ausfallende Diester abgetrennt. Das Filtrat wurde eingengt und der Sirup in wenig Ethylacetat umkristallisiert. Das Umkristallisieren des Sirups war sehr verlustreich, daher wurden nur geringe Ausbeuten an kristallinem Lactonester erhalten. (Ausbeuten von 10-50 %, Smp. 104 °C).

¹H-NMR (THF_{D8}): 5.31 (d, 3.78 Hz, 1H), 5.22 (d, 4.73Hz, 1H), 4.93 (d, 8.2 Hz, 1H), 4.29 (m, 3H), 4.21 (q, 8.2 Hz, 2H), 1.33 (t, 7.25 Hz, 3H) ppm.

¹³C-NMR (THF_{D8}): 171.49, 168.89, 79.03, 73.06, 71.5, 66.64, 59.49, 12.05 ppm.

Ethanolammoniumgalactarat



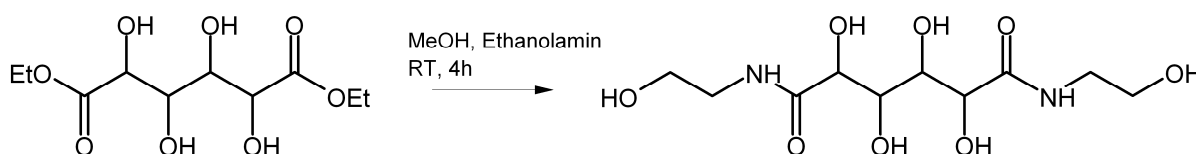
Zur Darstellung des Ammoniumsalses der Galactarsäure wurde 6.3g Schleimsäure (29 mmol) in 10 g Wasser suspendiert und 3.66 g Ethanolamin (58 mmol) zuge-

geben. Die Säure löste sich reaktiv auf und das Ammoniumsalz fiel als weißer Feststoff bei dieser hohen Konzentration wieder aus. (8.4 g, 98 % Ausbeute, Smp. 161 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 4.18 (s, 2H), 3.88 (s, 2H), 3.74 (t, 5.67, 2H), 3.07 (t, 4.91 Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 179.5, 71.74, 71.45, 57.61, 41.26 ppm.

Galactarsäurediethanolamid

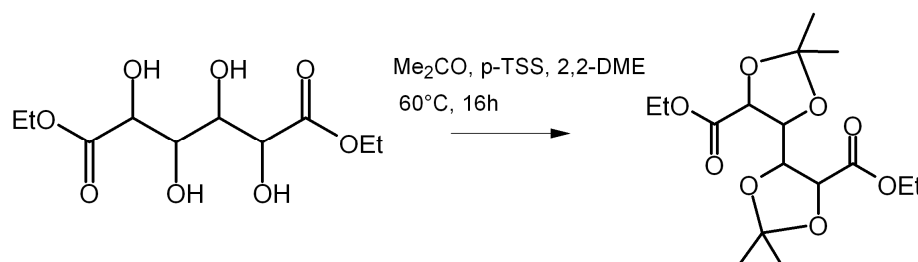


In 50 mL Methanol wurde 0.8 g Galactarsäurediethylester (3 mmol) mit 0.366 g Ethanolamin (6 mmol) zur Reaktion gebracht, wobei innerhalb weniger Stunden ein weißer Niederschlag ausfiel. (0.85 g, 96 % Ausbeute, Smp. 203 °C).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 7.55 (t, 5.67 Hz, 2H), 5.23 (d, 6.8 Hz, 2H), 4.67 (t, 5.67 Hz, 2H), 4.34 (m, 2H), 4.13 (d, 6.42 Hz, 2H), 3.79 (d, 4.91 Hz, 2H), 3.44 (q, 6.04 Hz, 4H), 3.19 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 173.6, 70.69, 70.62, 59.85, 41.15 ppm.

Galactarsäure 2,3:4,5-bis-O-isopropylidendiethylester



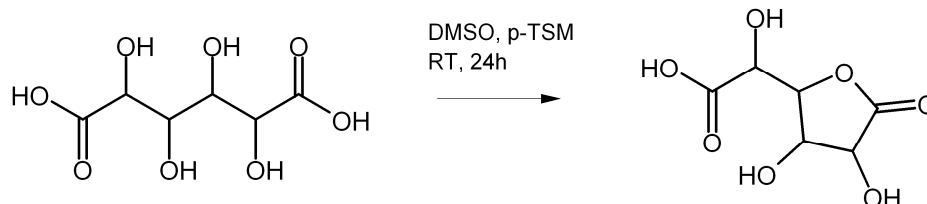
In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[63] wurden in einem 1L-Rundkolben mit einem Soxhlet-Aufsatz 30 g Schleimsäurediethyldiester (0.112 mol), p-Toluolsulfonsäure (3,5 mmol), Aceton (375 ml) und 2,2-Dimethoxypropan (0.252 mol) vorgelegt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert

und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Es wurde ein gelber Sirup erhalten, der in 60 ml Aceton aufgenommen wurde. Dabei bildete sich erneut ein weißer Niederschlag, der abgenutscht wurde. Das Filtrat wurde in 300 ml Wasser getropft. Dabei bildete sich ein Niederschlag. Er wurde abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten. Durch den Einsatz von Dimethoxypropan estert ein Teil des Diethylesters während der Reaktion zum Dimethylester um. Durch Umkristallisation in Ethanol wurde der reine geschützte Diethylester erhalten. (29.48 g, 76 % Ausbeute, Smp. 78 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 4.54 (m, 2H), 4.44 (m, 2H), 4.21 (q, 7.18 Hz, 4H), 1.42 (s, 6H), 1.38 (s, 6H), 1.27 (t, 7.2 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 171.92, 112.76, 76.99, 76.92, 61.91, 27.48, 26.46, 14.41 ppm.

Galactarsäure 3,6-lacton

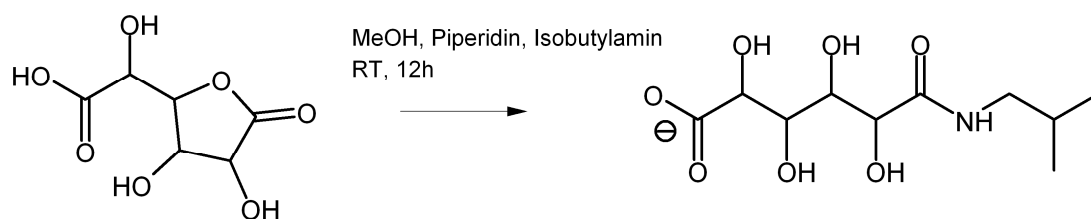


In einem Erlenmeyerkolben wurden 2 g Schleimsäure (9 mmol) und 0.452 g para-Toluolsulfonsäure-monohydrat (2.4 mmol) in 10 mL DMSO über einen Zeitraum von 12 h gerührt. Die anfänglich weiße Suspension wurde dabei zu einer klaren Lösung. Anschließend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 90 °C zu einem mittelbraunen Sirup eingengt. Der Sirup enthielt immer auch einen großen Anteil an Lösungsmittel, das nicht komplett abgezogen werden konnte und auch der Säurekatalysator war noch im Sirup vorhanden. Aus diesem Grund ließ sich die Ausbeute nicht bestimmen. Für Folgereaktionen wurde genau ein Ansatz eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 4.31 (m, 2H), 4.16 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 174.09, 172.98, 80.44, 73.51, 72.26, 66.85 ppm.

Galactarsäureamidcarboxylat

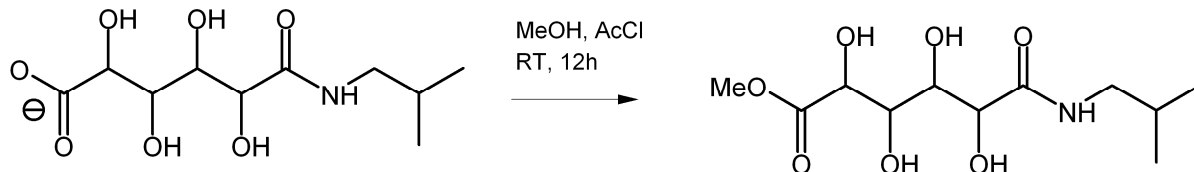


Der Sirup des Galactarsäure 3,6-lacton (9 mmol) wurde in 20 mL Methanol aufgenommen. In die Reaktionslösung wurden 1.76 mL Piperidin (17 mmol) und sofort danach Isobutylamin (9 mmol) zugegeben. Im Laufe der nächsten Minuten bis Stunden fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wird (1.63 g, 54 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 4.33 (s, 1H), 4.14 (s, 1H), 3.88 (s, 2H), 3.01 (m, 2H), 1.84 (m, 1H), 0.89 (d, 6.8 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 179.33, 175.34, 71.29, 71.13, 70.74, 46.46, 27.92, 20.05 ppm.

Galactarsäureisobutylamidmethylester

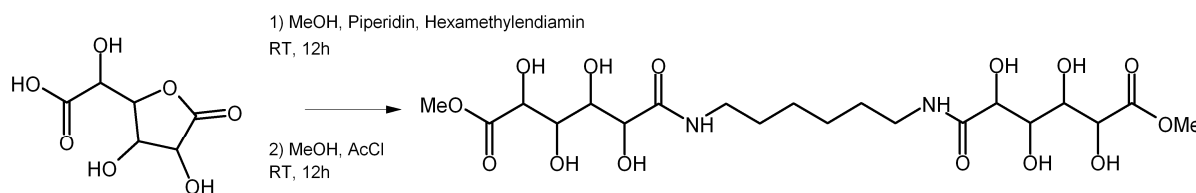


5 g Galactarsäureamidcarboxylat (14.8 mmol) wurde zu einer Suspension in 80 mL Methanol verrührt und im Eisbad gekühlt. Es wurden 7.07 g Acetylchlorid (90.16 mmol) zugespritzt, der Niederschlag löste sich auf und die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt bis ein neuer Niederschlag gebildet wurde. Dieser wurde abgesaugt und getrocknet. (3.2 g, 77 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 7.51 (t, 6.04 Hz, 1H), 5.24 (d, 7.18 Hz, 1H), 4.88 (d, 7.93 Hz, 1H), 4.64 (d, 8.31 Hz, 1H), 4.56 (d, 7.93 Hz, 1H), 4.34 (d, 9.06, 1H), 4.12 (d, 7.18 Hz, 1H), 3.78 (m, 2H), 3.64 (s, 3H), 2.95 (t, 6.8 Hz, 2H), 1.72 (m, 1H), 0.84 (d, 6.8 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 174.17, 173.07, 71.67, 70.65, 70.35, 51.4, 45.71, 28.07, 20.03 ppm.

Hexamethyldigalactaramidmethylester



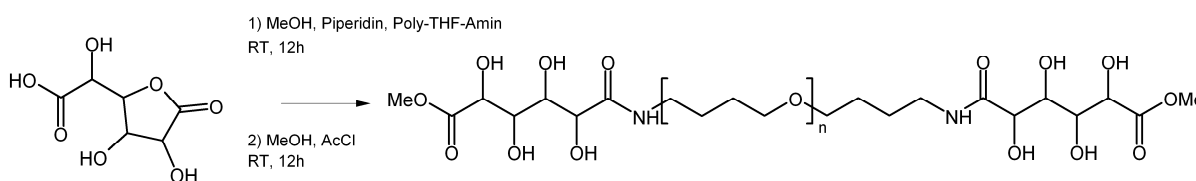
Der Sirup des Galactarsäure 3,6-lacton (9 mmol) wurde in 20 mL Methanol aufgenommen. In die Reaktionslösung wurden 1.76 mL Piperidin (17 mmol) und sofort 553 mg Hexamethyldiamin (4.5 mmol) zugegeben. Im Laufe der nächsten Minuten fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach 1 d abfiltriert und getrocknet wurde. 2.5g Galactarsäureamidcarboxylat (3.7 mmol) wurde zu einer Suspension in 40 mL Methanol verrührt und im Eisbad gekühlt. Es wurden 2.6 mL Acetylchlorid (37 mmol) zugespritzt, der Niederschlag löste sich auf und die Reaktionsmischung wurde 1d bei Raumtemperatur gerührt bis ein neuer Niederschlag gebildet wurde. Dieser wurde abgesaugt und getrocknet (0.8 g, 30 % Ausbeute).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 174.22, 170.79, 80.19, 73.53, 72.40, 67.83, 51.31, 38.38, 29.02, 25.93 ppm.

IR: 1720 (Ester), 1650 (Amid I), 1550 (Amid II) cm^{-1} .

Maldi-TOF: 551 Da (Na-Addukt).

Poly-THF-Amin-galactaramidmethylester



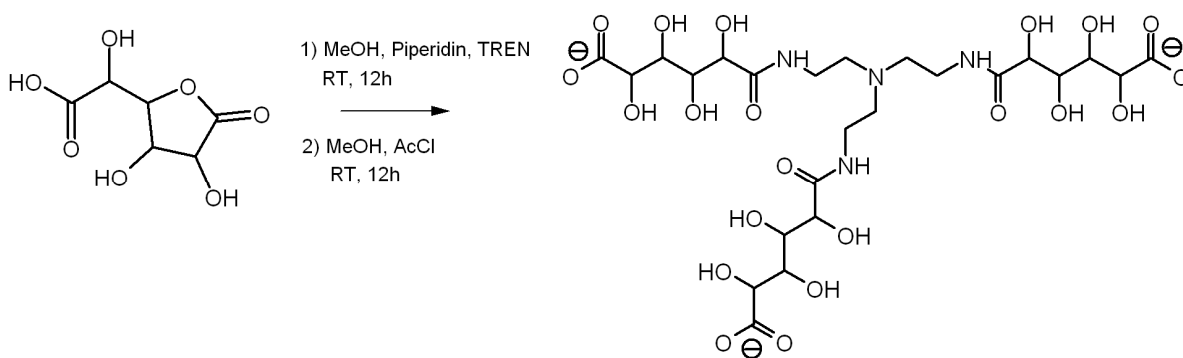
Der Sirup des Galactarsäure 3,6-lacton (9 mmol) wurde in 20 mL Methanol aufgenommen. In die Reaktionslösung wurden 1.76 mL Piperidin (17 mmol) und sofort 8.1 g Poly-THF-Amin 1700 (4.5 mmol), gelöst in 40 mL MeOH, zugegeben. Nach 1d Rühren wurde die Lösung gekühlt und 3.4 mL Acetylchlorid (47 mmol) zugegeben und 1 d bei Raumtemperatur gerührt und wurde dabei sehr zäh. Die Lösung wurde filtriert und am Rotationsverdampfer getrocknet, es entstand ein zäher Feststoff (5.2 g, 45 % Ausbeute).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 174.03, 171.88, 80.33, 71.2, 70.25, 69.71, 63.32, 51.3, 43.5, 26.08, 22.04 ppm.

IR: 1726 (Ester), 1651 (Amid I), 1520 (Amid II) cm^{-1} .

Maldi-TOF: Maximum der Verteilung bei 1170 Da (Li-Addukt), Kopplungsprodukte um 72 Da verschoben.

Tris-2-aminoethylamingalactaramidsalz



Der Sirup des Galactarsäure 3,6-lacton (9 mmol) wurde in 20 mL Methanol aufgenommen. In die Reaktionslösung wurden 1.76 mL Piperidin (17 mmol) und sofort danach 234 mg TREN (1.48 mmol) zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die klare Lösung gekühlt und 0.4 mL Acetylchlorid (5 mmol) zugegeben. Der gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet (1.56 g, 20 % Ausbeute).

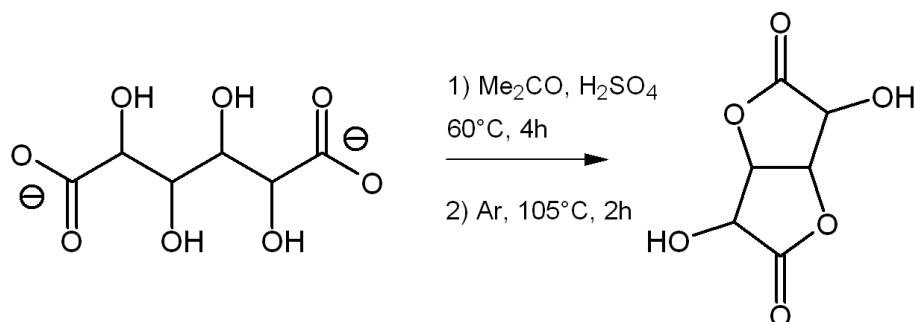
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 176.78, 173.9, 71.41, 71.01, 70.65, 53.18, 43.92, 36.81, 22.42, 22.03 ppm.

Maldi-TOF: 746.8 Da (Natrium-Addukt).

Beim anschliessenden Verestern von 300 mg des Triamidsalzes (0.3 mmol) mit 0.22 mL Acetylchlorid (1.2 mmol) in 5 mL MeOH baute das Triamidsalz wieder ab, im Maldi waren hauptsächlich als Natriumaddukte das Monoamidester bei 367 Da, ein wenig Diamidester bei 560 Da und etwas Triamidester bei 767 Da zu erkennen.

10.1.2 Synthesen auf Basis der Glucarsäure

Glucarodilacton

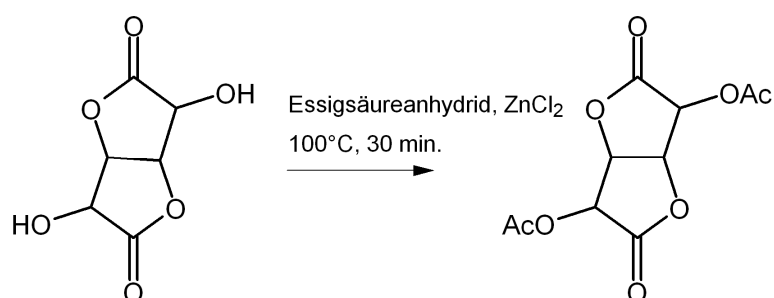


In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[65] wurden 25 g Calcium-D-Saccharate Tetrahydrate (0.078 mol) in einem 250mL-Dreihalskolben in 75 mL Aceton-Wasser-Gemisch gegeben (95:5, Acetone: HPLC-Grade) und 7.5 g konzentrierte Schwefelsäure (0.078 mol) im Laufe einer halben Stunde unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde die milchig weiße Suspension unter Rückfluss 4 h gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach weiteren 2 h Rühren wurde die zu keiner Zeit homogene Lösung filtriert und der Niederschlag dreimal mit 25 mL 95:5 Aceton-Wasser gewaschen. Die Lösungen wurden vereinigt und das Aceton wird am Rotationsverdampfer bei 30°C abgezogen. Die leicht gelbe, konzentrierte wässrige Lösung wurde mit Argon gespült, dabei gerührt und auf 105°C erhitzt. Nach etwa 2 h, wenn sich keine Wassertröpfchen mehr am Kolbenhals bildeten, wurde die Gaseinleitung unterbrochen und die Lösung abgekühlt. Es entstand ein gelblich-brauner Sirup, der glashart wurde. Der Sirup wurde in 60 mL heißem Dioxan aufgenommen und gelöst und das Glucarodilacton im Kalten ausgefällt. Nach dem Trocknen lag ein bröseliger, leicht bräunlicher Feststoff vor (7.5 g, 41 % Ausbeute, Smp. 120°C).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 6.87 (s, 1H), 6.52 (d, 7.55 Hz, 1H), 5.26 (dd, 3.8, 4.9 Hz, 1H), 4.91 (d, 3.8 Hz, 1H), 4.75 (t, 5.67 Hz, 1H), 4.26 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 174.06, 173.83, 78.92, 78.48, 70.31, 68.30 ppm.

Acetyliertes Glucarodilacton

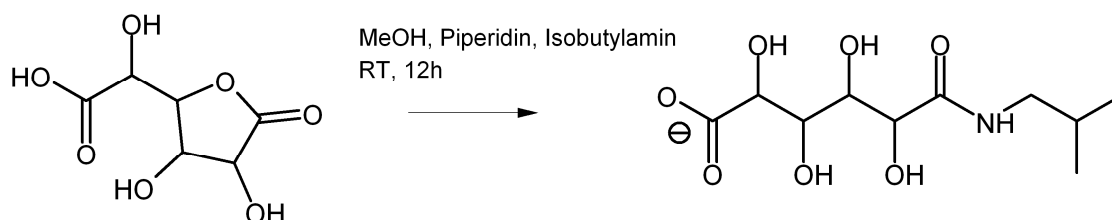


2.55 g Zinkchlorid (18 mmol) wurden in 35 mL Essigsäureanhydrid (36 mmol) unter Erwärmen gelöst und dann 6.194 g Glucarodilacton (36 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 100°C gerührt und dann in 150 mL Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde in 80 mL Ethanol-Ethylacetat (2:1) umkristallisiert (6.78 g, 73 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 5.67 (m, 1H), 5.42 (m, 2H), 5.28 (m, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.16 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 170.42, 170.29, 170.15, 169.6, 79.07, 74.65, 72.49, 67.45, 19.88, 19.84 ppm.

Glucarsäureisobutylamidsalz

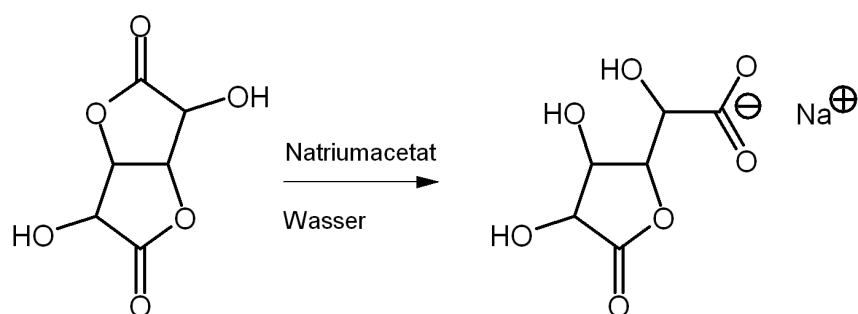


522 mg D-Glucarsäure-1,4-lacton Monohydrat (2.38 mmol) wurden in 5 mL MeOH gelöst und 0.23 mL Piperidin (2.38 mmol) zugegeben. Sofort danach wurden 173 mg Isobutylamin zugegeben und bei Raumtemperatur 1d gerührt. Die gelbliche Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingedunstet und es entstand ein glasharter, gelblicher Sirup (360 mg, 45 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 4.33 (s, 1H), 4.14 (s, 1H), 3.88 (s, 2H), 3.01 (m, 2H), 1.84 (m, 1H), 0.89 (d, 6.8 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 179.33, 175.34, 71.29, 71.13, 70.74, 46.46, 27.92, 20.05 ppm.

Glucarsäurenatriumsalz

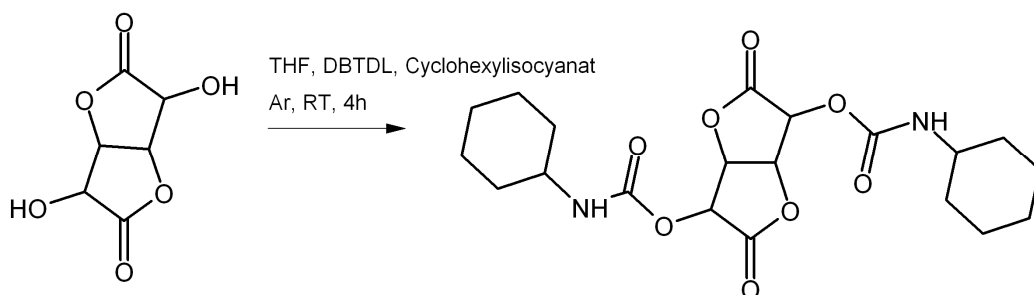


1 g Glucarsäure (6 mmol) wurde mit 816 mg Natriumacetat-Monohydrat (6 mmol) in 4 mL Wasser zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann in 10 mL Aceton gefällt (770 mg, 60 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 4.76 (m, 1H), 4.63 (m, 2H), 4.41 (m, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 178.1, 176.37, 82.3, 71.15, 70.29 ppm.

Urethangeschütztes Glucarodilacton

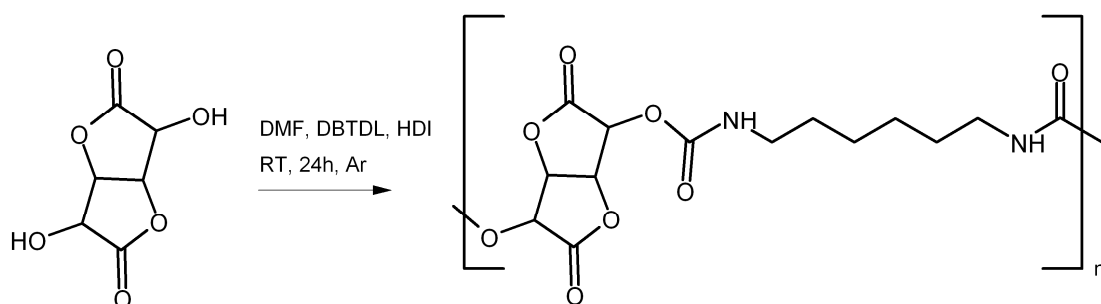


Bei dieser Reaktion wurde trockenes THF verwendet und unter Schutzgas gearbeitet. 3 g Glucarodilacton (17.25 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst, 4.316 g Cyclohexylisocyanat (34.5 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst und 90 μL Dibutylzinndilaurat wurden in 5 mL THF gelöst. Alle drei Lösungen wurden vereinigt und bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Die Lösung wurde danach filtriert und in 200 mL Heptan getropft. Der weiße, pulvrige Niederschlag wurde im Trockenschrank getrocknet (6.25 g, 85 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 7.84 (d, 7.55 Hz, 1H), 7.76 (d, 7.55 Hz, 1H), 5.32 (m, 3H), 5.0 (m, 1H), 1.7 (m, 8H), 1.55 (m, 2H), 1.24 (m, 8H), 0.85 (t, 6.8 Hz, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 171.22, 153.92, 79.75, 72.44, 67.09, 49.99, 31.24, 24.46, 22.09 ppm.

Glucarodilacton basiertes Polyurethan mit Hexamethylendiisocyanat



In Anlehnung an die Literaturvorschrift ^[58] wurden in einem Kolben unter Schutzgas 2 g Glucarodilacton (11 mmol) und 1.931 g Hexamethylendiisocyanat (11 mmol) in 6 mL trockenem DMF gelöst. In 6 mL trockenem DMF wurde 70 µL Dibutylzinndilaurat (0.1 mmol) gelöst und der Reaktionsmischung zugeben. Dann wurde 2 h bei 50 °C gerührt. Dann wurde mit 750 µL trockenem MeOH (18 mmol) die Reaktion gestoppt und weitere 1.5 h bei RT gerührt. Nun wurde die Reaktionsmischung in 20 ml Chloroform getropft, ein weißlicher Niederschlag fiel aus, der getrocknet wurde (3.5 g, 88 % Ausbeute).

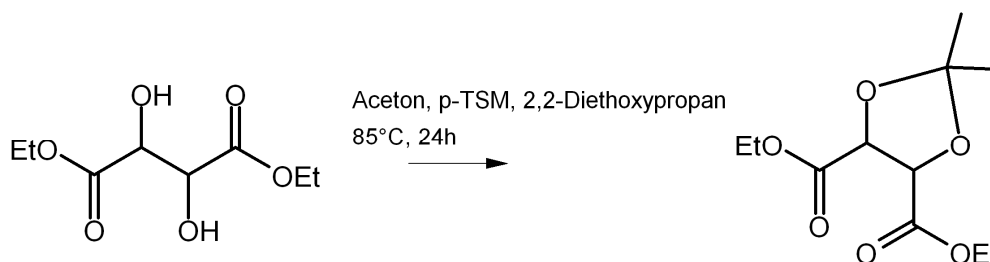
¹H-NMR (DMSO_{D6}): 5.30 (m, 2H) 5.01 (m, 1H), 3.49 (m, 1H), 2.97 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 1.23 (m, 2H) ppm.

¹³C-NMR (DMSO_{D6}): 171.16, 170.95, 154.73, 79.73, 79.15, 72.90, 67.19, 35.73, 29.02, 25.81 ppm.

GPC (THF): M_n: 2700, M_w: 5000

10.1.3 Synthesen auf Basis der Weinsäure

Weinsäure 2,3:4,5-O-isopropylidendiethylester



10 g Weinsäurediethylester (49 mmol) wurden mit 0.04 g para-Toluolsulfonsäuremonohydrat (0.23 mmol) und 15 mL 2,2-Diethoxypropan (122.5 mmol) in 8.8 mL

Aceton bei 85 °C 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum bei 105 °C Kopftemperatur destilliert. Es entstand ein gelbliches Öl (10.3 g, 83 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 4.78 (s, 2H), 4.19 (q, 7.18 Hz, 4H), 1.38 (s, 6H), 1.22 (t, 7.18 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 169.28, 112.84, 76.6, 61.17, 26.14, 13.73 ppm.

10.2 Herstellung von vernetzten Filmen

Der Standardfilm wurde aus einer 0.12 mol/L Lösung des Diesters in Methanol nach Zugabe von Polyethylenimin 800 (PEI-FG), das einem Äquivalent primärer Aminofunktionen entspricht, gegossen. 4 mL der dünnflüssigen Lösung wurden in einer Petrischale mit 7 cm Durchmesser im Abzug bei Raumtemperatur getrocknet und danach hinsichtlich Konsistenz und Lösungsverhalten in Wasser begutachtet. Für die höherkonzentrierten Filme wurde die Konzentration im gleichen Ausgangsvolumen erhöht.

Die Paste des acetongeschützten Schleimesters (IPS) mit PEI-FG wurde durch Verrühren einer äquimolaren Mischung des Esters (430 mg) und des PEI (445 mg) in 1 mL Methanol hergestellt. Ausgehärtet wurde die Dispersion im Trockenschrank bei 80 °C.

Die Weinester-PEI-Paste wurde durch Verrühren einer äquimolaren Mischung aus Weinester (618 mg) und PEI-FG (890 mg) hergestellt und mit einer Rakel in einer 300 µm dicken Schicht aufgetragen. Sowohl bei Raumtemperatur als auch im Trockenschrank bei 60 °C wurde ausgehärtet.

10.3 Herstellung von Hydrogelen

Hydrogele auf Basis von Polyethylenimin 25.000, PEI-25

5 g PEI 25.000 (5.74 mmol NH_2) wurden in 30 mL MeOH bei Raumtemperatur gelöst, 4.75 mL (4.3 mmol) konzentrierte Salzsäure zugegeben und 3 h gerührt. 0.2 - 0.9 Äquivalente Glucarodilacton wurde in 6 mL MeOH gelöst und in 1 min der Aminlösung zugetropft, dann wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Feststoff im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Hydrogele auf Basis von Polyallylamin 160.000, PAH-160

1 g PAH 160.000 (10.48 mmol NH_3^+) wurden in 6 mL Wasser bei Raumtemperatur gelöst, 314 mg NaOH (7,86 mmol) in 1.5 mL Wasser zugegeben und 3 h gerührt. 0.14 - 1 Äquivalent Glucarodilacton wurden in 3 mL MeOH gelöst und in 1 min der Aminlösung zugetropft, dann wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die Gele dreimal mit 10 mL MeOH gewaschen, und dann zuerst am Rotationsverdampfer und dann im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

10.4 Charakterisierungsmethoden

NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurden Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker (Modelle DRX300 und DRX500 und Avance400) verwendet. Als Lösemittel wurden CDCl_3 , D_2O , DMSO- D_6 und MeOH- D_4 eingesetzt. Tetramethylsilan (TMS) diente als interner Standard. Die NMR-Spektren wurden mit dem Programm ACD/LABS 11.0 ausgewertet.

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ Nexus, aufgenommen. Alle Spektren wurden mit Hilfe einer Totalreflektionseinheit (ATR) aufgenommen. Die Proben wurden dazu pulverisiert und mit einer Mikrometerschraube mit automatischer Anpreßkraftregulierung auf das Meßfenster gedrückt.

Die IR-Spektren wurden alle in einem Messbereich von 800-4000 cm^{-1} mit 16-32 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Für die Aufnahme und Auswertung der Daten wurde für alle Messungen die Software Omnic des Spektrometerherstellers verwendet.

MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Axima TOF2 Spektrometer von Shimadzu Biotech aufgenommen. Als Matrix wurde Dihydroxybenzoesäure, als Lösemittel Methanol und Wasser und als Adduktbildner Lithiumchlorid eingesetzt. Zum Kalibrieren diente ein Polyethylenglykol-Kalibrierstandard. Die Aufnahme sowie die Auswertung der erhaltenen Daten wurden mit der zugehörigen Software MALDI-MS der Firma Shimadzu Biotech durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA)

Für die thermogravimetrische Analyse wurde das Gerät TGA Q 500 (TA Instruments) verwendet. Etwa 10 mg Probe wurden eingewogen und in einem Luftstrom von 60 mL/min mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 700 °C aufgeheizt. Der gemessene Massenverlust wurde mit dem Programm Universal Analysis (TA Instruments) ausgewertet.

Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem Differentialkalorimeter der Firma Mettler Toledo des Typs DSC 822e aufgenommen. Die Erstellung der entsprechenden Temperaturprogramme sowie die Aufnahme und Auswertung der Daten wurden mit dem Programm STARe durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie

GPC in THF

Die Molekulargewichtsverteilungen der Polyurethane wurden mit der modular aufgebauten Anlage Series 1100 (Firma Agilent) ermittelt. Es wurden drei Trennsäulen (PL1110-6504 und PL1213-6520, PolymerLaboratories) und ein Brechungsindexdetektor (RI 410, Firma Waters) eingesetzt. Die Proben wurden in einer Konzentration von 1,5 mg/mL in THF, versetzt mit 0,1 Vol.% Toluol als internem

Standard für die Kontrolle der Elutionszeiten, gelöst und durch einen Spritzenfilter mit 2 µm Porengröße filtriert. 100 µL der Lösung wurden zur Messung injiziert. Die Flussrate des Eluenten THF betrug 1 mL/min. Die Elugramme wurden mit dem Programm WinGPC (PolymerLaboratories) ausgewertet.

GPC in DMSO

Die homogene Aminolyse in DMSO wurde mit der modular aufgebauten Anlage Series 200 von Perkin Elmer ermittelt. Es wurden zwei Oligo-Pore-Trennsäulen und eine Vorsäule (PL1213-6520 und PL1113-1320; Polymer-Laboratories) und ein Brechungsindexdetektor (RI 410, Firma Waters) eingesetzt. Die Proben wurden in einer Konzentration von 2 mg/mL in DMSO eingesetzt, 80 µL der Lösung wurden zur Messung injiziert. Die Flussrate des Eluenten DMSO betrug 0,6 mL/min. Die Elugramme wurden mit dem Programm WinGPC (PolymerLaboratories) ausgewertet.

Potentiometrie

Für die Titrationsen wurde der automatische Messstand 794 Basic Titrino der Firma Metrohm verwendet. Die Messungen in wässrigen Medien wurden mit der Solvotrode (6.0279.300) der Firma Metrohm durchgeführt. Zur Bestimmung des Amingehalts in der Lösung wurde die Reaktion zunächst mit einem Überschuss 0,1 N HCl-Maßlösung gestoppt und dann die freie Salzsäure mit 0,1 N NaOH-Maßlösung rücktitriert. Die Menge der Maßlösung für die Rücktitration lag dabei zwischen 10 und 40 mL. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte mit der zugehörigen Software der Firma Metrohm.

Quelltests der Hydrogelpulver

Zur Bestimmung des Quelfaktors der Hydrogele wurden 200 mg des trockenen, pulverförmigen Hydrogels in eine unten abgedichtete Glasfritte gegeben und 20 mL dest. Wasser dazu gegeben. Das Polymer wurde durch Aufrühren verteilt und dann 15 min stehen gelassen. Danach wurde zweimal 5 min abgesaugt, wobei zwischendrin die Unterseite der Glasfritte mit Alkohol gespült wurde. Nach dem Abnutschen wurde das Gewicht des gequollenen Polymers bestimmt. Zur Bestimmung des Gelanteils wurde das gequollene Gel bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank wieder getrocknet und der trockene Rückstand gewogen.

11 Literatur

- 1 http://mazamascience.com/OilExport/index_de.html, (10-08-2011)
- 2 <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energierohstoffbericht,property=pdf,bereich=bmwi,sprache=de,rwb=true.pdf>, (10-08-2011)
- 3 http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/2010_downloads/statistical_review_of_world_energy_full_report_2010.pdf, (10-08-2011)
- 4 http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2010/weo2010_es_german.pdf, (10-08-2011)
- 5 http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/GSR_2010_German.pdf, (10-08-2011)
- 6 F.W. Lichtenthaler
Biorefineries—Industrial Processes and Products,
B. Kamm, P. Gruber, M. Kamm (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 2006, 3
- 7 B. and M. Kamm
Chem. Biochem. Eng. Q. **18 (1)** (2004) 1
- 8 B. Kamm
*Solarzeitalter 2008 Erneuerbare Energien und Materialien
Visionen – Probleme – Perspektiven*
3. Konferenz, 15.-16. Mai 2008, Lichtenwalde (Sachsen),
[http://www.leibniz-institut.de/cms/pdf2/
Kamm_Bioraffinieren_Konzepte_und_Anlagen.pdf](http://www.leibniz-institut.de/cms/pdf2/Kamm_Bioraffinieren_Konzepte_und_Anlagen.pdf) (10-08-2011)
- 9 G. Schirmacher, SÜD CHEMIE AG, München
Bioraffinerien der zweiten Generation,
Polymer- und Kunststoffkolloquium DKI Darmstadt, 2011
- 10 D. Klaas
Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals,
Academic Press, San Diego, 1998, 495
- 11 G. Festel, J. Knöll, H. G. und H. Zinke,
Chemie Ing. Technik **76** (2004) 307
- 12 A. Hausherr-Bohn
Technik in Bayern **3** (2011) 14

-
- 13 DOE, Energy Efficiency and Renewable Energy
Top value added chemicals from biomass:
Screening for potential candidates from sugars and synthesis gas,
<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>, (10-08-2011)
 - 14 J. Lehmann
Kohlenhydrate, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, 77
 - 15 H. Christen, F. Vögtle
Organische Chemie, Band II, Otto Salle Verlag, Frankfurt, 1990, 87
 - 16 H. Fink, S. Fischer
Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule, **54** (2005) 18
 - 17 F. Müller, C. Leuschke
Technische Thermoplaste, *Kunststoff Handbuch 3/1*,
L. Bottenbruch (Hrsg.), Hanser Verlag, München, 1992, 396
 - 18 H. Röper
Carbohydrates as Organic Raw Materials,
F. Lichtenthaler (Hrsg.), VCH: Weinheim, 1991, 267.
 - 19 S. Arts, E. Mombarg, H. van Bekkum, R. Sheldon,
Synthesis **6** (1997) 597
 - 20 EP 2 332 900 A1 (2011), Südzucker,
Erfinder J. Kowalczyk, A. Begli, U. Prüsse, H. Berndt, I. Pitsch
 - 21 C. Hudson, H. Isbell,
J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 2225
 - 22 F. Pezzotti, M. Therisod,
Carbohydr. Res. **341** (2006) 2290
 - 23 F. Horn, I. Moc, N. Schneider, C. Grillhösl, S. Berghold, G. Lindenmeier,
Biochemie des Menschen, Thieme, Stuttgart 2005, 22
 - 24 K. Heyns, H. Paulsen,
Angew. Chem. **69** (1957) 600
 - 25 C. Mehlretter
Methods in Carbohydrate Chemistry Vol. 2, R. Whistler,
M. Wolfrom (Hrsg.), Academic Press, New York, 1963, 46
 - 26 B. Lewis, F. Smith, A. Stephen
Methods in Carbohydrate Chemistry Vol. 2,
R. Whistler, M. Wolfrom (Hrsg.), Academic Press, New York, 1963, 38

-
- 27 D. Mojyita, M. Wiebe, S. Hilditch, H. Boer, M. Penttilä, P. Richard,
Applied and Environmental Microbiology **76** (2010) 169
- 28 N. Ogata,
Die Makromolekulare Chemie **43** (1961) 117
- 29 W. Nielinger
Technische Thermoplaste, Kunststoff Handbuch $\frac{3}{4}$,
G. Becker, D. Braun (Hrsg.), Hanser Verlag, München, 1998, S. 23-40
- 30 G. Bier,
Adv. Chem. Ser. **91** (1969) 612
- 31 J. Flannigan, G. Mortimer,
J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed. **16** (1978) 1221
- 32 N. Ogata, K. Sanui, Y. Hosada,
J Polym Sci: Polym Chem Ed **14** (1976) 783
- 33 N. Ogata, Y. Hosoda,
Polymer Letters Ed. **12** (1974) 355
- 34 N. Ogata, K. Sanui, T. Ohtake, H. Nakamura,
Polymer Journal **11** (1979) 827
- 35 N. Ogata, K. Sanui, T. Ikari, K. Okouchi,
J Polym Sci: A-1 **10** (1972) 541
- 36 N. Ogata, K. Sanui, N. Nakamura, H. Kishi,
J Polym Sci: Polym Chem Ed **18** (1980) 933
- 37 N. Ogata, K. Sanui, H. Tanaka, H. Matsuo, F. Iwaki
J Polym Sci: Polym Chem Ed **19** (1981) 2609
- 38 N. Ogata, K. Sanui, K. Iijima,
J Polym Sci: Polym Chem Ed **11** (1973) 1095
- 39 N. Ogata, K. Sanui, H. Tanaka, T. Suzuki,
J Polym Sci: Polym Chem Ed **15** (1977) 2531
- 40 K. Weißkopf, G. Meyerhoff,
Makromol. Chem. **187** (1986) 411
- 41 D. Kiely, L. Chen, T. Lin,
J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 571
- 42 L. Chen, D. Kiely,
J. Carbohydr. Chem. **13:04** (1994) 585

-
- 43 L. Chen, D. Kiely,
J. Org. Chem. **61** (1996) 5847
- 44 D. Kiely, L. Chen, T. Lin,
J Polym Sci: Polym Chem Ed **38** (1999) 594
- 45 D. Morton, D. Kiely,
J. Polym. Sci A: Polym. Chem. **38** (1999) 604
- 46 K. Hashimoto, S. Wibullsanakul, M. Matsuura, M. Okada,
J. Polym. Sci A: Polym. Chem. **31** (1993) 3141
- 47 K. Hashimoto, M. Okada, N. Honjou,
Makromol. Chem. Rapid Commun. **11** (1990) 393
- 48 T. Jahns, D. Kiely,
J. Polym. Environ. **14** (2006) 165
- 49 E. Cuny, S. Mondel, F. Lichtenthaler,
Sugar-Derived Building Blocks, 40 – Novel Polyamides from Disaccharide-Derived Dicarboxylic Acids,
Internat. Carbohydr. Symp., Whistler, CAN **2006**
- 50 D. Morton, D. Kiely,
Journal of Applied Polymer Science **77** (2000) 3085
- 51 D. Kiely, L. Chang, T. Lin
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **38** (2000) 594
- 52 G. Jeffrey, R. Wood
Carbohydr. Res. **108** (1982) 205
- 53 WO 2005/082978 A1 (2005)
Dupont, Erfinder M. Andrews, H. Chenault, G. Figuly
- 54 WO 2005/082977 A1 (2005)
Dupont, Erfinder M. Andrews, H. Chenault, G. Figuly
- 55 K. Hashimoto, S. Wibullsanakul, M. Okada,
Makromol. Chem. Rapid Commun. **14** (1993) 591
- 56 S. Wibullsanakul, K. Hashimoto, M. Okada,
Macromol. Chem. Phys. **198** (1997) 305
- 57 S. Wibullsanakul, K. Hashimoto, M. Okada,
Macromol. Chem. Phys. **197** (1996) 1865
- 58 K. Hashimoto, S. Wibullsanakul, M. Okada,
J. Polym. Sci A: Polym. Chem. **33** (1995) 1495

-
- 59 S. Wibullsanakul, K. Hashimoto, M. Okada,
Macromol. Chem. Phys. **197** (1996) 135
- 60 J. Brown, M. Manley-Harris, R. Field, D. Kiely,
J. Carbohydr. Chem. **26:8** (2007) 455
- 61 P. Hoagland,
Carbohydr. Res. **98** (1981) 203
- 62 F. Bucholz, T. Graham,
Modern Superabsorbant Polymer Technology, Wiley-VCH, New York 1998
- 63 G. Prömpers, H. Keul, H. Höcker,
Green Chem. **8** (2006) 467
- 64 J. Morgan, M. Wolfrom,
J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 1897
- 65 WO2006005071 A1 (2006)
Dupont, Erfinder Chenault H.

Birgit Friedrich
Rohrwiesenweg 14a
64823 Groß-Umstadt

Groß-Umstadt, 11.10.2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dipl.-Ing. Birgit Friedrich

Birgit Friedrich
Rohrwiesenweg 14a
64823 Groß-Umstadt

Groß-Umstadt, 11.10.2011

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Birgit Friedrich

Lebenslauf

Zur Person

Birgit Friedrich, geb. Heipl,
geboren am 26. Februar 1981 in Biberach/Riß,
verheiratet, ein Kind (2009).

Promotion

Seit 04/07 – 09/11

Promotion am Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt, Abteilung
Hochleistungspolymere.
Betreuer: Prof. M. Rehahn
Thema: *Umweltfreundliche Bindemittel auf Basis nachwachsender
Rohstoffe.*

Berufliche Tätigkeit

05/06 – 03/07

Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Staatlichen
Materialprüfungsanstalt Darmstadt, Abteilung Kunststoffe.
Schwerpunkt: Forschung und Entwicklung zum Alterungsverhalten von
Kunststoffen.

Studium

03/05 – 09/05

Diplomarbeit bei der Evonik Röhm GmbH.
Betreuer: Prof. H. Vogel
Thema: *Reaktionstechnische Untersuchungen der Einflüsse der
Prozessparameter auf die Acrylsäurepolymerisation in wässriger Lösung*
(Note: sehr gut).

10/00 – 09/05

Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt mit Abschluß
als Dipl.-Ing. Chemie (Note: gut).
Hauptfach: Technische Chemie
Thema der Hauptvertiefung: *Kinetische Untersuchung der CO-Oxidation
an Dieselkatalysatoren.*

Schulbildung

08/91 – 06/00

Pestalozzi-Gymnasium Biberach mit Abschluß Abitur
(Note: 1,1).

Groß-Umstadt, 11.10.2011

Dipl.-Ing. Birgit Friedrich